

WO 2004/065377 A1

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

543092

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/065377 A1

(51)国際特許分類7: C07D 333/46, 333/78, C08L 33/06

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/000130

(22)国際出願日: 2004年1月9日 (09.01.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:

特願2003-013294 2003年1月22日 (22.01.2003) JP  
特願2003-271015 2003年7月4日 (04.07.2003) JP(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR  
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410  
東京都中央区築地5丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

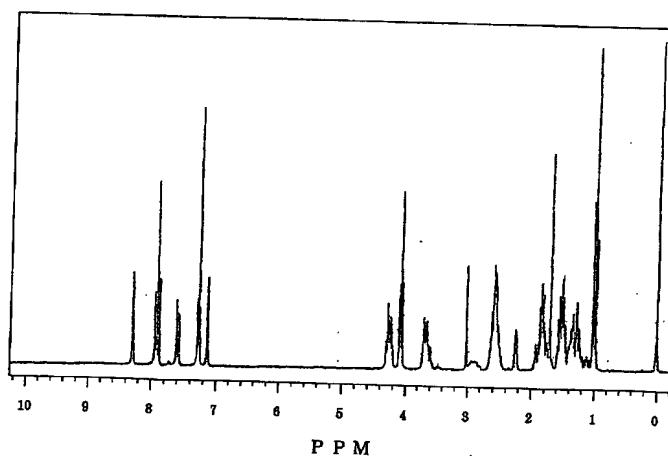
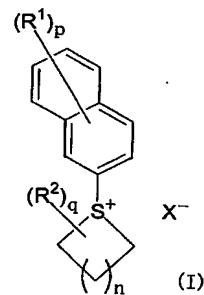
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 宮松 隆 (MIYAMATSU,Takashi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地5丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

庭田 弘一 (NIWATA,Hirokazu) [JP/JP]; 〒104-8410 東  
京都 中央区 築地 5 丁目 6 番 10 号 J S R 株式会  
社内 Tokyo (JP). 江幡 敏 (EBATA,Satoshi) [JP/JP]; 〒  
104-8410 東京都 中央区 築地 5 丁目 6 番 10 号 J S R  
株式会社内 Tokyo (JP). 王 勇 (WANG,Yong) [CN/JP]; 〒  
104-8410 東京都 中央区 築地 5 丁目 6 番 10 号 J S R  
株式会社内 Tokyo (JP).(74)代理人: 福沢 俊明 (FUKUZAWA,Toshiaki); 〒107-0052  
東京都港区赤坂2丁目17番55号 インターナショナル  
プラザ赤坂511 Tokyo (JP).(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[統葉有]

(54)Title: SULFONIUM SALTS, RADIATION-SENSITIVE ACID GENERATORS, AND POSITIVE RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITIONS

(54)発明の名称: スルホニウム塩化合物、感放射線性酸発生剤およびポジ型感放射線性樹脂組成物

A...スルホニウム塩 (A-6) の <sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルA... <sup>1</sup>H-NMR SPECTRUM OF SULFONIUM SALT (A-6)

(57) Abstract: Sulfonium salts which are excellent in transparency to rays having wavelengths of 220nm or below and can attain excellent performances in sensitivity, resolution, pattern shape, LER, storage stability, and so on when used as radiation-sensitive acid generator, and positive radiation-sensitive resin compositions containing the salts as the radiation-sensitive acid generator. The sulfonium salts are represented by the general formula (I): (I) [wherein R<sup>1</sup> is halogeno, alkyl, alicyclic hydrocarbyl, alkoxy, -OR<sup>3</sup> (wherein R<sup>3</sup> is alicyclic hydrocarbyl), or the like; R<sup>2</sup> is (substituted) alkyl, or two or more R<sup>2</sup>'s are united to form a ring structure; p is 0 to 7; q is 0 to 6; n is 0 to 3; and X<sup>-</sup> is a sulfonate anion]. The positive radiation-sensitive resin compositions comprise (A) radiation-sensitive acid generators consisting of the sulfonium salts and (B) resins having acid-dissociable groups.

[統葉有]



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

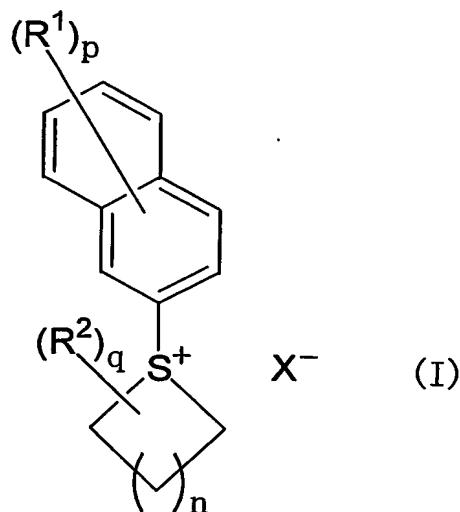
添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

波長220nm以下の透明性に優れ、かつ感放射線性酸発生剤としたとき、感度、解像度、パターン形状、LER、保存安定性等に優れた性能を発現しうるスルホニウム塩化合物、並びに当該化合物を感放射線性酸発生剤とするポジ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

スルホニウム塩化合物は一般式(1)で表される。



[但し、R<sup>1</sup>はハロゲン原子、アルキル基、1価の脂環式炭化水素基、アルコキシル基、-OR<sup>3</sup>基(但し、R<sup>3</sup>は1価の脂環式炭化水素基。)等を示し、R<sup>2</sup>は(置換)アルキル基を示すか、2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して環構造を形成し、pは0~7、qは0~6、nは0~3であり、X<sup>-</sup>はスルホン酸アニオンを示す。]

ポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A)該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤および(B)酸解離性基含有樹脂を含有する。

## 明細書

スルホニウム塩化合物、感放射線性酸発生剤およびポジ型感放射線性樹脂組成物

5

## 技術分野

本発明は、特に、遠紫外線、電子線、X線等の各種の放射線を使用する微細加工に有用なポジ型感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として好適な新規スルホニウム塩化合物、当該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤、並びに当該感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物に関する

## 背景技術

15 半導体デバイスの製造に代表される微細加工の分野においては、より一層の高集積化が進んでおり、近年では  $0.20 \mu m$  未満のレベルでの微細加工が可能な微細加工技術が求められている。

このようなパターンの微細化を図る方法としては露光光源の短波長化が挙げられ、今日では、従来用いられていた g 線や i 線から、K<sub>r</sub>F エキシマレーザー（波長 248 nm）、  
20 A<sub>r</sub>F エキシマレーザー（波長 193 nm）、F<sub>2</sub> エキシマレーザー（波長 157 nm）あるいは EUV（波長 13 nm 等）への移行が進んでいる。

一方、これらのプロセスに対応するフォトレジスト材料については、g 線や i 線で用いられていたノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるフォトレジストでは、その遠紫外線領域における強い吸収のためパターンがテーパー状となり、微細パターンの形成が困難である。また、このフォトレジストでは露光時の光反応の量子収率が 1 以下で低感度であることから、エキシマレーザーの発振ガスの寿命が短く、エキシマレーザーによりレンズがダメージを受けやすいフォトレジストで使用する場合、レンズの寿命の観点から問題となる。

これらの問題を解決するエキシマレーザーに好適なフォトレジストとしては、酸触媒の存在下で現像液への溶解性変化を伴う化学反応を起こす樹脂成分と露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤からなる化学增幅型フォトレジストが数多く提案されている。

その代表的なものに、ポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基をアセタール基や  
5 t-ブトキシカルボニル基等の酸解離性基で保護した樹脂成分と、トリフェニルスルホニウム塩に代表されるトリアリールスルホニウム塩等の感放射線性酸発生剤を用いたKrFエキシマレーザー用の化学增幅型フォトレジストが広く知られている（例えば、特開昭59-45439号公報参照。）

一方、ArFエキシマレーザー用の化学增幅型フォトレジストとしては、KrFエキシマレーザーに用いられているポリヒドロキシスチレン骨格をベースとした樹脂は波長193nmに対する強い吸収のため適当でなく、脂環式骨格を有する（メタ）アクリレート樹脂、主鎖に脂環式骨格を有するノルボルネン誘導体の重合体、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸の共重合体等の樹脂成分が提案されている。しかし、これらの樹脂を用いた場合でも、感放射線性酸発生剤としてのトリアリールスルホニウム塩は、その芳香族環による強い吸収のため、比較的少量の添加でもレジストの放射線透過率が低くなるため、しばしば高解像度が得られなかつたり、パターン形状がテーパー状になつたりして、レジスト性能上問題を生じ、そのため添加量が著しく制限される結果、ArFエキシマレーザー用の感放射線性酸発生剤としては必ずしも適当とは言えない。

前記のようなトリアリールスルホニウム塩の低放射線透過率に起因する問題を解決するために、例えば特開2001-354669号公報に、2-オキソアルキル基を含有するスルホニウム塩等の他のスルホニウム塩が提案されている。しかし、このタイプのスルホニウム塩を用いた場合、放射線に対する透明性は著しく向上するものの、それに伴って感度も大きく低下し、多くの場合実用的感度が達成できない。また、フォトレジストの耐塩基性を改善する添加剤の量や選択が適切でない場合、フォトレジストとしての保存安定性25にも問題を生じる。

一方、特開平10-232490号公報には、置換もしくは無置換のナフチル基を含有する環状スルホニウム塩型感放射線性酸発生剤およびそれを用いた感放射線性樹脂組成物が開示されており、これらの構造を有するスルホニウム塩が波長220nmにおける透過

率、およびArFエキシマレーザーに用いた場合、感度、パターン形状や保存安定性にも良好な性能を示すことが明らかにされている。しかし、これらの化合物の多くは波長193 nm付近に吸収ピークが存在し、放射線透過率の面からArFエキシマレーザーを露光光源とした化学增幅型フォトレジストに用いた場合、その吸収が依然として無視できず、  
5 添加量が制限されるという問題がある。また、特にナフチル基の $\alpha$ 位が硫黄原子に直接結合した環状スルホニウム塩では、そのナフチル基による立体障害によって、開環反応を伴う暗反応による分解が起こりやすい傾向があり、レジスト溶液の保存安定性の点でも問題がある。

本発明の課題は、波長220 nm以下の遠紫外線に対する透明性に優れ、かつ感放射線  
10 性酸発生剤として用いたとき、感度、解像度、パターン形状、ラインエッジラフネス（以下、「LER」という。）、保存安定性等のバランスに優れた性能を発現しうるスルホニウム塩化合物、当該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤、並びに当該スルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

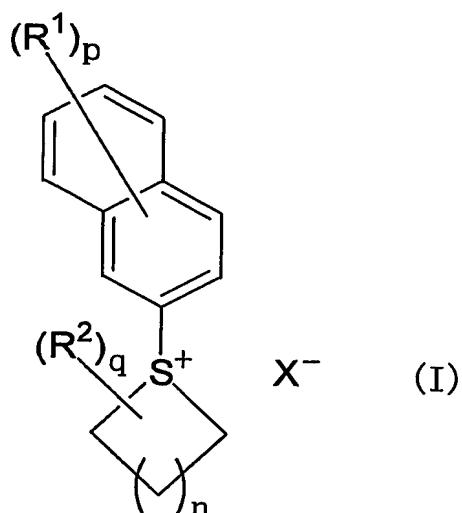
15

#### 発明の開示

本発明者らは、従来合成されていない様々なスルホニウム塩化合物を試作し、詳細に性能評価を行った結果、ナフタレン環の $\beta$ 位に硫黄原子が結合した構造を有するスルホニウム塩化合物が波長220 nm以下の透明性に優れ、かつ感放射線性酸発生剤として用いることにより、従来技術における前記諸問題を解決しうることを見いだして、本発明を成すに至った。

本発明によると、前記課題は、第一に、

下記一般式(I)で表されるスルホニウム塩化合物（以下、「スルホニウム塩化合物  
25 (I)」という。）によって達成される。



[一般式 (I)において、R<sup>1</sup>はハロゲン原子、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、-OR<sup>3</sup>基（但し、R<sup>3</sup>は脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。）、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルファニル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルファニル基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルカンスルホニル基、または脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルホニル基を示し、複数存在するR<sup>1</sup>は相互に同一でも異なってもよく、R<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示すか、あるいは2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して炭素数3～14の単環状構造もしくは炭素数6～14の多環状構造を形成しており、複数存在するR<sup>2</sup>は相互に同一でも異なってもよく、pは0～7の整数、qは0～6の整数、nは0～3の整数であり、X<sup>-</sup>はスルホン酸アニオンを示す。]

本発明によると、前記課題は、第二に、

15 スルホニウム塩化合物 (I) からなる感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤 (A I)」といふ。）、

によって達成される。

本発明によると、前記課題は、第三に、

(A) 酸発生剤 (A I) を必須成分とする感放射線性酸発生剤、並びに (B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離した

ときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、

によって達成される。

以下に、本発明について詳細に説明する。

5 スルホニウム塩化合物（I）

一般式（I）において、R<sup>1</sup> のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロ<sup>10</sup>ピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のシクロアル<sup>15</sup>キル基；ノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環からなる基；これらのシクロアルキル基または脂環式環からなる基にメチレン基や炭素数2～8のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基等）が結合した基（但し、該メチレン基や<sup>20</sup>該アルキレン基が一般式（I）中のナフタレン環に結合している。）等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、t-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基等を挙げるこ<sup>25</sup>とができる。

また、R<sup>1</sup> の—OR<sup>3</sup> 基におけるR<sup>3</sup> としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基；ノルボルナン、トリシクロデカン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環からなる基；これらのシクロアルキル基または脂環式環からなる基にメチレン基や炭素数2～8のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基等）が結合した基（但し、該メチレン基や該アルキレン基が—OR<sup>3</sup> 基中の酸素原子に結合している。）等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルファニル基としては、例えば、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、n—プロピルスルファニル基、i—プロピルスルファニル基、n—ブチルスルファニル基、2—メチルプロピルスルファニル基、1—メチルプロピルスルファニル基、t—ブチルスルファニル基、n—ペンチルスルファニル基、n—ヘキシルスルファニル基、n—ヘプチルスルファニル基、n—オクチルスルファニル基、n—ノニルスルファニル基、n—デシルスルファニル基、n—ウンデニルスルファニル基、n—ドデシルスルファニル基、n—トリデシルスルファニル基、n—テトラデシルスルファニル基等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルファニル基としては、例えば、シクロプロピルスルファニル基、シクロブチルスルファニル基、シクロペンチルスルファニル基、シクロヘキシルスルファニル基等のシクロアルキルスルファニル基；（ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）スルファニル基、（ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル）スルファニル基、（テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカン-3-イル）スルファニル基、（アダマンタン-2-イル）スルファニル基等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環が硫黄原子に直接結合した有機スルファニル基；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類やノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環に、メチレン基や炭素数2～8のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基等）が結合した基を有する有機スルファニル基（但し、該メチレン基や該アルキレン基が硫黄原子に結合している。）等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルカンスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-プロパン-2-スルホニル基、n-ブタンスルホニル基、2-メチルプロパン-1-スルホニル基、1-メチルプロパン-1-スルホニル基、2-メチルプロパン-2-スルホニル基、n-ペンタансルホニル基、n-ヘキサンスルホニル基、n-ヘプタンスルホニル基、n-オクタンスルホニル基、n-ノナンスルホニル基、n-デカンスルホニル基、n-ウンデカンスルホニル基、n-ドデカンスルホニル基、n-トリデカンスルホニル基、n-テトラデカンスルホニル基等を挙げることができる。

また、R<sup>1</sup> の脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルホニル基としては、例えば、シクロプロパンスルホニル基、シクロブタンスルホニル基、シクロペンタансルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等のシクロアルカンスルホニル基；ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-スルホニル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-スルホニル基、テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカン-3-スルホニル基、アダマンタン-2-スルホニル基等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環が硫黄原子に直接結合した有機スルホニル基；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類やノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環に、メチレン基や炭素数2～8のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基等）が結合した基を有する有機スルホニル基（但し、該メチレン基や該アルキレン基が硫黄原子に結合している。）等を挙げができる。一般式(I)において、R<sup>1</sup> はナフタレン環の6位に結合していることが好ましい。

一般式(I)において、R<sup>1</sup> としては、例えば、フッ素原子、メチル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル基、テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカ-3-イル基、（ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）メチル基、（ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル）メチル基、（テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカン-3-イル）メチル基、メトキシ基、n-ブロキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオ

キシ基、n—ヘプチルオキシ基、n—オクチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)オキシ基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)オキシ基、(テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル)オキシ基、シクロペンチルメトキシ基、シクロヘキシルメトキシ基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メトキシ基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メトキシ基、(テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル)メトキシ基、n—ブチルスルファニル基、n—ペンチルスルファニル基、n—ヘキシルスルファニル基、n—ヘプチルスルファニル基、n—オクチルスルファニル基、シクロペンチルスルファニル基、シクロヘキシルスルファニル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルファニル基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)スルファニル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプтан-2-イル)メチルスルファニル基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メチルスルファニル基、(テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル)メチルスルファニル基、n—ブタンスルホニル基、n—ペンタンスルホニル基、n—ヘキサンスルホニル基、n—ヘプタンスルホニル基、n—オクタンスルホニル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-スルホニル基、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-スルホニル基、テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-スルホニル基、(ビシクロ[2.2.1]ヘプтан-2-イル)メタンスルホニル基、(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メタンスルホニル基、(テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3-イル)メタンスルホニル基等が好ましい。

一般式(I)において、R<sup>2</sup>の無置換の炭素数1～14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n—プロピル基、i—プロピル基、n—ブチル基、2—メチルプロピル基、1—メチルプロピル基、t—ブチル基、n—ペンチル基、n—ヘキシル基、n—ヘプチル基、n—オクチル基、n—ノニル基、n—デシル基、n—ウンデシル基、n—ドデシル基、t—ドデシル基、n—トリデシル基、n—テトラデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

また、R<sup>2</sup> の置換の炭素数1～14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる。

また、2個以上のR<sup>2</sup> が相互に結合して形成した炭素数3～14の単環状構造または炭素数6～14の多環状構造は、その環が炭素環でも、あるいは窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を1個以上あるいは1種以上含む複素環でもよい。

このような単環状構造または多環状構造としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類に由来する環構造；ノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する環構造；これらの環構造をヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルブロボキシ基、1-メチルブロボキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、t-ブトキシメチル基等)、

炭素数 2 ~ 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基（例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブロトキシメトキシ基等）、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基（例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等）、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブロトキシカルボニル基等）、炭素数 2 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基（例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等）、炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基（例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペントフルオロエチル基等）等の 5  
10 1 個以上あるいは 1 種以上で置換した環構造  
等を挙げることができる。

一般式 (I) において、R<sup>2</sup> としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基等の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基；2 個以上の R<sup>2</sup> が相互に結合して形成した環構造として、シクロヘキサン環構造、ノルボルナン環構造、テトラシクロドデカン環 15  
構造や、これらの環構造をメチル基またはヒドロキシル基の 1 個以上あるいは 1 種以上で置換した環構造等が好ましく、さらに好ましくは、無置換の前記アルキル基、2 個以上の R<sup>2</sup> 基が相互に結合して形成したノルボルナン環構造である。また、R<sup>2</sup> が前記アルキル基である場合、該アルキル基は硫黄原子の隣接位に結合していることが好ましい。この場合、該アルキル基の立体障害により対塩基性がさらに向上するため、スルホニウム塩化合物 20  
物 (I) を必須成分とする感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物の保存安定性が向上する。

また、一般式 (I) において、p は、好ましくは 0 ~ 3、特に好ましくは 0 または 1 であり、q は、好ましくは 0 ~ 2、特に好ましくは 0 であり、n は、好ましくは 1 ~ 3、特に好ましくは 2 である。

さらに、本発明における別の観点では、一般式 (I) において、p が 1 であり、q が 0 であり、n が 2 であり、R<sup>1</sup> が炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基または-O-R<sup>3</sup> 基（但し、R<sup>3</sup> は脂環式骨格を有する炭素数 3 ~ 14 の 1 価の炭化水素基を示す。）であり、好ましくは前記アルコキシル基であることが望ましい。この場合、該

アルコキシル基あるいは該OR<sup>3</sup>基の電子供与性によりスルホニウム塩化合物（I）が安定化され、耐熱性、対塩基性が向上し、スルホニウム塩化合物（I）を必須成分とする感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物の保存安定性が向上する。またこの場合、該アルコキシル基あるいは該OR<sup>3</sup>基がナフタレン環の6一位に結合していることが好ましく、それによりナフタレン環を介した共鳴構造により硫黄原子への電子供与効果が強くなり、耐熱性、対塩基性の向上効果が大きくなるほか、遠紫外線領域における透明性がさらに向上する。

一般式（I）において、X<sup>-</sup>のスルホン酸アニオンとしては、例えば、

メタンスルホン酸アニオン、エタンスルホン酸アニオン、n-プロパンスルホン酸アニオン、n-ブタンスルホン酸アニオン、n-ペンタンスルホン酸アニオン、n-ヘキサンスルホン酸アニオン等の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルホン酸アニオン；  
 シクロヘキサンスルホン酸アニオン、d-カンファード-10-スルホン酸アニオン等の脂環族スルホン酸アニオン；  
 ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、4-メトキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-n-オクチルベンゼンスルホン酸アニオン、1-ナフタレンスルホン酸アニオン、2-ナフタレンスルホン酸、ピレン-2-スルホン酸アニオン、9-アントラセンスルホン酸アニオン、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸アニオン等の芳香族スルホン酸アニオン；  
 4-フルオロベンゼンスルホン酸アニオン、3-フルオロベンゼンスルホン酸、2-フルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2, 4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、3, 5-ジフルオロベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリフルオロベンゼンスルホン酸、パーフルオロベンゼンスルホン酸等のフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオン；  
 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルベンゼンスルホン酸アニオン等の電子吸引性置換基を有する芳香族ルホン酸アニオン；  
 1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸アニオン、1, 1-ジフルオロー-n-プロパンスル

ホン酸アニオン、1, 1-ジフルオロー-n-ブタンスルホン酸アニオン、1, 1-ジフルオロー-n-オクタンスルホン酸アニオン、2-シクロヘキシル-1, 1-ジフルオロエタ

ンスルホン酸アニオン、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1-ジフルオロアルキルスルホン酸アニオ

ン；

トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、下記式(II)で表されるスルホン酸アニオン  
(以下、「スルホン酸アニオン(II)」という。)



[一般式(II)において、R<sup>4</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環式骨格を有する置換もしくは無置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。]  
等を挙げることができる。

一般式(II)において、R<sup>4</sup>の無置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基等を挙げることができる。

また、R<sup>4</sup>の脂環式骨格を有する無置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のシクロアルキル基；ノルボルナン、ビシクロ[2.2.2]オクタン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環式炭化水素類に由来する脂環式環からなる基；これらのシクロアルキル基または脂環式環からなる基にメチレン基や炭素数2～8のアルキレン基（例えば、エチレン基、プロピレン基等）が結合した基（但し、該メチレン基や該アルキレン基が一般式(II)中のテトラフルオロエチレン基に結合している。）等を挙げることができる。

また、R<sup>4</sup> の置換の炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができ、これらの置換基のうちフッ素原子が好ましい。

また、R<sup>4</sup> の脂環式骨格を有する置換の炭素数3～14の1価の炭化水素基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、t-ブトキシメチル基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基(例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、

4-シアノプロチル基等)、炭素数2~8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*i*-アクリロポキシカルボニルオキシ基、*t*-ブリトキシカルボニルオキシ基)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる。

- 5 一般式 (II)において、R<sup>4</sup>としては、特に、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基等が好ましい。

前記スルホン酸アニオンのうち、スルホン酸アニオン (II) が好ましく、特に、ノナフルオロー-*n*-ブタンスルホン酸アニオン、ペーフルオロー-*n*-オクタンスルホン酸アニオン、2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2,テトラフルオロエタンスルホン酸アニオン等が好ましい。

好ましいスルホニウム塩化合物（I）の具体例としては、

1 - (ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタンスルホネート、1 - (6-メチルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタンスルホネート、1 - (6-n-ブチルナフタレン-2-イル) テ  
15 ラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタンスルホネート、1 - (6-n-ペンチルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタンスルホネート、1 - (6-n-ヘキシルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタンスルホネート、1 - (6-n-ヘプチルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタンスルホネート、1 - (6-n-オクチルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー<sub>n</sub>-ブタ  
20 シスルホネート、

1 - (6-シクロヘキシルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1 - (6-シクロヘキシルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1 - [6 - (ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1 - [6 - (ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1 - [6 - (テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ド

デカン-3-イル) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

1-[6-(シクロペンチルメチル) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[6-(シクロヘキシルメチル) ナフタ

5 レン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

1-[6-{(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メチル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[6-

{(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メチル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[6-{(テトラ

10 シクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカン-3-イル)メチル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、

1-(6-メトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロ

15 チオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ペンチルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネ

ート、1-(6-n-ヘキシルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ヘプチルオキシナフタレン-

20 2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-オクチルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフル

オロ-n-ブタンスルホネート、

1-(6-シクロペンチルオキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキシルオキシナフタレン-

25 2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラ

ヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフ

エニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカン-3-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒド

ロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、

1 - (6-シクロペンチルメトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウム

ノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-

-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 -

5 [6 - (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テ

トラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - [6 - (ビシ-

クロ [2. 2. 2] オクタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロ

チオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - [6 - (テトラシクロ [4.

2. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] ドデカン-3-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テト

10 ラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、

1 - (6-メチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナ

フルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6- $n$ -ブチルスルファニルナフタレン-2

-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6

- $n$ -ペンチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフ

15 ルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6- $n$ -ヘキシルスルファニルナフタレン-2

-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6

- $n$ -ヘプチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフ

ルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6- $n$ -オクチルスルファニルナフタレン-2

-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、

20 1 - (6-シクロペンチルスルファニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニ

ウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 - (6-シクロヘキシルスルファニルナ

フタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネー

ト、1 - [6 - { (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルファニル} ナフタ

レン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 -

[6 - { (ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-イル) スルファニル} ナフタレン-

-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1 -

[6 - { (テトラシクロ [4. 2. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] ドデカン-3-イル) スルフ

アニル} ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタン

スルホネート、

1 - (6-シクロペンチルメトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウム

ノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - (6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-

-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 -

5 [6 - (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テ

トラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - [6 - (ビシ-

クロ [2. 2. 2] オクタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロ

チオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - [6 - (テトラシクロ [4.

2. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] ドデカン-3-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テト

10 ラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

1 - (6-メタンスルホニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフ

ルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - (6-エタンスルホニルナフタレン-2-イル)

テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - (6-n-ブ

タンスルホニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-

15 ブタンスルホネート、1 - (6-n-ペンタンスルホニルナフタレン-2-イル) テト

ラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - (6-n-ヘキサン

スルホニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタ

ンスルホネート、1 - (6-n-ヘプタンスルホニルナフタレン-2-イル) テトラヒド

ロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - (6-n-オクタンスル

20 ホニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンス

ルホネート、

1 - (6-シクロペンタンスルホニルナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウ

ムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - (6-シクロヘキサンスルホニルナフタ

レン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

25 1 - [6 - (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-スルホニル) ナフタレン-2-イ

ル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - [6 -

(ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-スルホニル) ナフタレン-2-イル] テトラヒ

ドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1 - [6 - (テトラシクロ

[4. 2. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] ドデカン-3-スルホニル) ナフタレン-2-イル]

テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

1-[6-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)メタンスルホニルナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-

5 [6-(ビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メタンスルホニルナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデカン-3-イル)メタンスルホニルナフタレン-2-イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート

10 等のノナフルオロー-n-ブタンスルホネート類や、

これらのノナフルオロー-n-ブタンスルホネート類中のノナフルオロー-n-ブタンスルホン酸アニオンをパーフルオロー-n-オクタンスルホン酸アニオンまたは2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2,-テトラフルオロエタンスルホン酸アニオンに置き換えた化合物

15 等を挙げることができる。

これらのスルホニウム塩化合物(I)のうち、特に好ましい化合物としては、1-(6-メトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ペンチルオキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ヘキシルオキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-ヘプチルオキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-n-オクチルオキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

1-(6-シクロペンチルオキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキシルオキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-

— (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ [4. 2. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] ドデカン-3-イルオキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

5 1-(6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(6-シクロヘキシルメトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-

10 [6-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-2-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-[6-(テトラシクロ [4. 2. 0. 1<sup>2. 5</sup>. 1<sup>7. 10</sup>] ドデカン-3-イルメトキシ) ナフタレン-2-イル] テト

15 ラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネートや、これらのノナフルオロー-n-ブタンスルホネート類中のノナフルオロー-n-ブタンスルホン酸アニオンをパーカルオロー-n-オクタンスルホン酸アニオンまたは2-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-, テトラフルオロエタンスルホン酸アニオンに置き換えた化合物

20 等を挙げることができる。

オニウム塩化合物(I)は、特に、半導体デバイスの製造に代表される微細加工の分野に用いられる化学增幅型フォトレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物において、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV等に代表される(超)遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応する感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用できるほか、加熱により酸を発生する熱酸発生剤や、他の関連するオニウム塩化合物の合成原料等としても有用である。

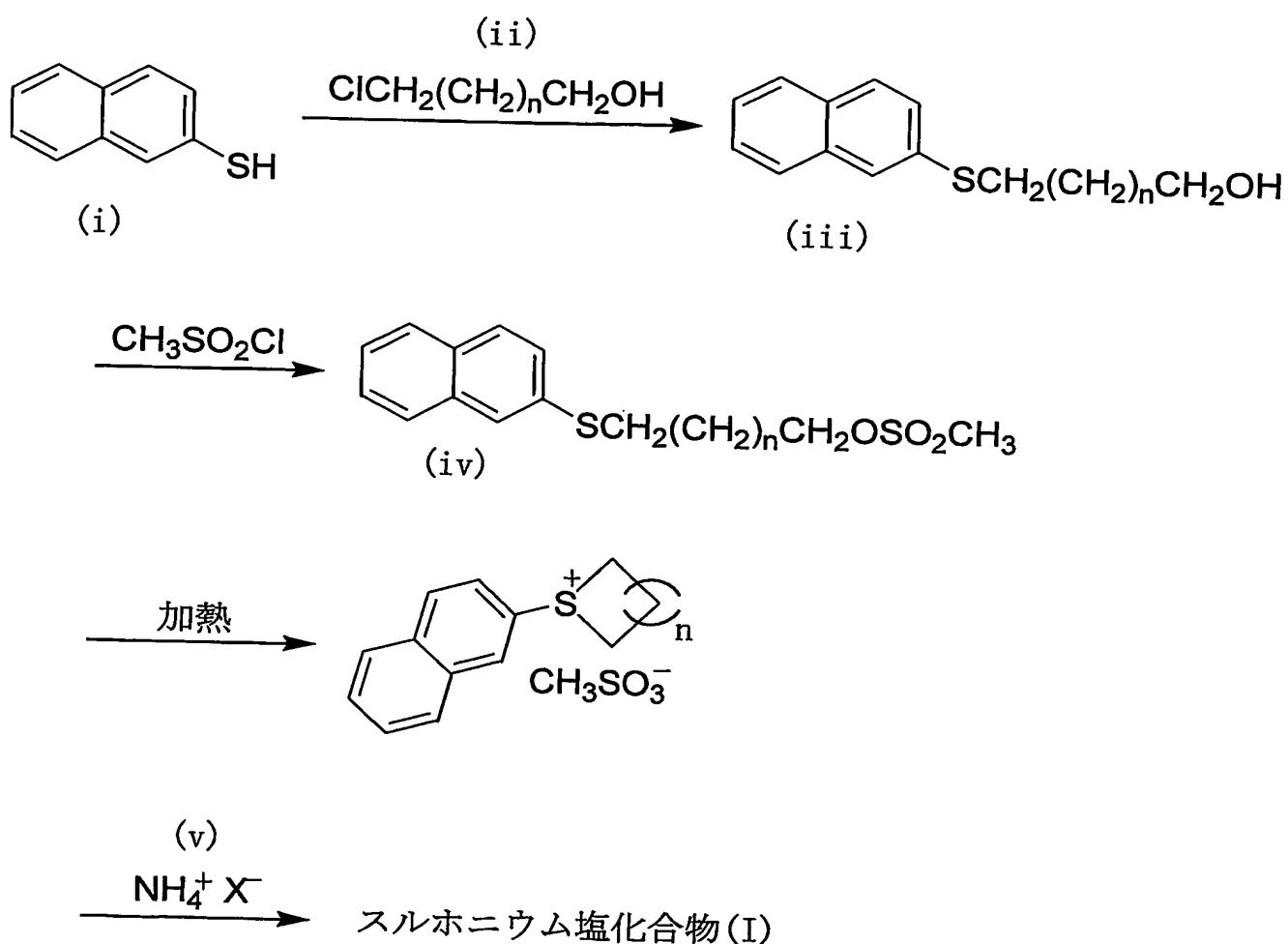
#### スルホニウム塩化合物(I)の合成

スルホニウム塩化合物(I)は、例えば、下記反応式(イ)あるいは反応式(ロ)(各

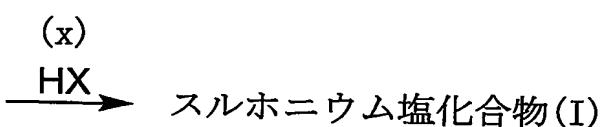
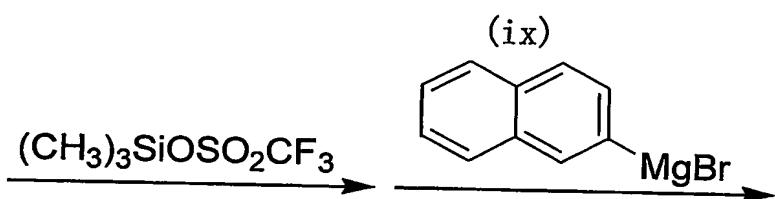
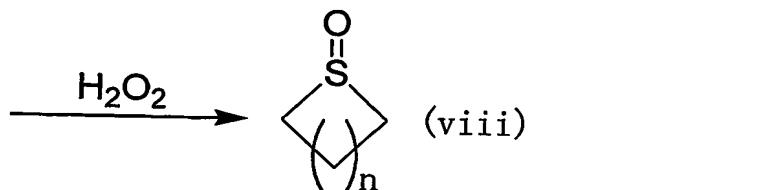
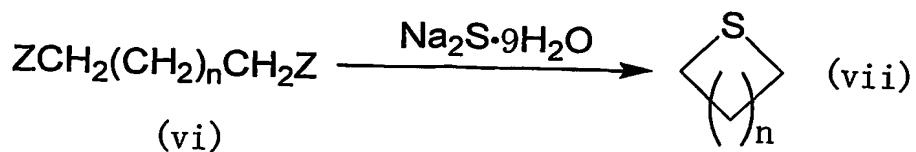
式中、 $n$  および  $X^-$  は一般式 (I) におけるそれぞれ  $n$  および  $X^-$  と同義であり、 $X$  は  $X^-$  を与える原子もしくは原子団であり、乙はハロゲン、スルホン酸エステル等の脱離性置換基である。) に示す過程を経て合成することができる。なお、各反応式では、置換基  $R^1$  および  $R^2$  は表示を省略している。

5

### 反応式(1)



### 反応式(口)



反応式(イ)においては、2-ナフタレンチオール類(i)と $\alpha$ -クロロ- $\omega$ -アルカノール(ii)とを、例えばトリエチルアミン等の有機塩基の存在下で反応させることにより、2-( $\omega$ -ヒドロキシアルキルスルファニル)ナフタレン(iii)を得たのち、これを有機塩基の存在下でメタンスルホニルクロライドと反応させて、メタンスルホン酸エステル(iv)を得る。その後、これを加熱して環化反応させることにより、スルホニウムメタシスルホネート塩に変換し、これをX<sup>-</sup>のアンモニウム塩またはアルカリ金属塩(v)とイオン交換反応させることにより、スルホニウム塩化合物(I)を合成することができる。

反応式(イ)に用いられる2-ナフタレンチオール類は、例えば、2-ナフタレンスルホン酸類を塩素化剤を用いてスルホニルクロリドに変換したのち還元する方法(J. Org. Chem., Vol. 57, p. 2631-2641 (1992)、Liebigs Ann. Chem., p. 1112-1140 (1973)参照。)、2-ナフタレンスルホン酸類を直接還元する方法(Bull. Chem. Soc. Jpn., p. 3802-3812 (1983) 参照。)、2-ナフチルジアソニウム塩と硫黄アニオンとの求核置換反応を用いる

方法 (J. Prakt. Chim., Vol. 41, p. 218 (1890) 参照。) 、 2-ハロゲン化ナフタレン類を対応する有機リチウム化合物あるいはグリニヤール試薬に変換したのち硫黄と反応させる方法 (Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 65, p. 874-891 (1956) 参照。) 、 2-ブロモナフタレン類を低級アルキルチオラート類と反応させる方法 (Synthesis, p. 751-755 (1983) 5 参照。) 等により製造することができる。

また、反応式 (ロ) においては、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジ置換アルカン (vi) を硫化ナトリウムと求核置換反応させることにより、環状チオエーテル (vii)を得たのち、これを触媒量のタンゲステン酸ナトリウムの存在下0°Cで、当量の過酸化水素により酸化して、環状スルホキシド (viii) を得る。その後、これを、例えばJ. Org. Chem., Vol. 43, p. 5571-5573 (198 10 8) に記載された方法により、-78°C程度の低温下で、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートと反応させたのち、グリニヤ試薬(ix)と反応させ、さらに酸(x)と反応させることにより、スルホニウム塩化合物(I)を合成することができる。

前記各反応は、通常、適当な溶媒中で行なわれる。

前記溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、1-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジクロロメタン-テトラヒドロフラン混合溶媒、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル-トルエン混合溶媒、ジエチルエーテル-ベンゼン混合溶媒等を適宜選択して使用することができる。

#### 感放射線性酸発生剤

20 本発明の感放射線性酸発生剤は、スルホニウム塩化合物(I)からなり、露光により酸を発生する成分であり、特に、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザーあるいはEUVに代表される(超)遠紫外線、電子線の如き各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。以下では、スルホニウム塩化合物(I)からなる感放射線性酸発生剤を「酸発生剤(A1)」という。

#### ポジ型感放射線性樹脂組成物

##### - (A) 酸発生剤 -

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(A)成分は、酸発生剤(A1)を必須

成分とする感放射線性酸発生剤（以下、「（A）酸発生剤」という。）からなる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤（A 1）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸発生剤（A 1）以外の感放射線性酸発生剤（以下、「他の酸発生剤」という。）を1種以上併用することができる。

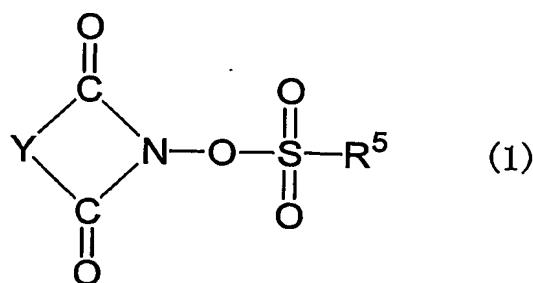
他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物等を挙げることができる。

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

また、前記スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

また、前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式（1）で表される化合物を挙げることができる。



20

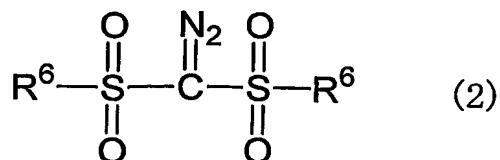
[一般式（1）において、Yは2価の有機基を示し、R<sup>5</sup>は1価の有機基を示す。]

一般式（1）において、Yとしては、例えば、メチレン基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数2～20のアラルキレン基、ジフルオロメチレン基、

炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のペーフルオロアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、置換されていてもよいノルボルナン骨格を有する 2 倍の基や、これらの基を炭素数 6 以上のアリール基や炭素数 1 以上のアルコキシル基で置換基した基等を挙げることができる。

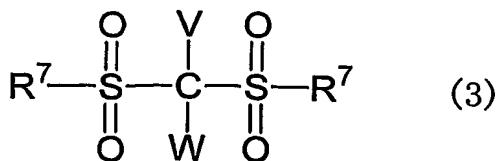
5 また、R<sup>5</sup> としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のペーフルオロアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のペーフルオロシクロアルキル基、炭素数 7 ~ 15 の 1 倍のビシクロ環含有炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基等を挙げることができる。

10 また、前記ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (2) で表される化合物を挙げることができる。



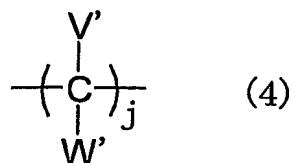
15 [一般式 (2)において、各 R<sup>6</sup> は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハログン置換アルキル基、ハログン置換シクロアルキル基、ハログン置換アリール基等の 1 倍の基を示す。]

また、前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (3) で表される化合物を挙げることができる。



20 [一般式 (3)において、各 R<sup>7</sup> は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の 1 倍の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する 1 倍の他の有機基を示し、V および W は相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の 1 倍の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ原子を

有する1価の他の有機基を示し、且つVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、VとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環もしくは多環を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式(4)で表される基



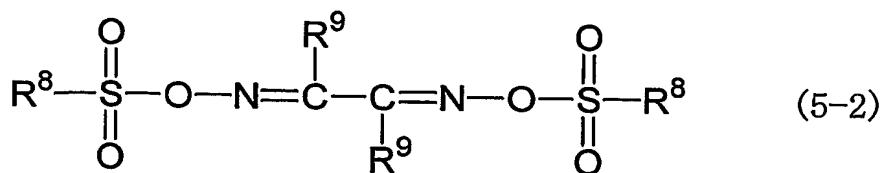
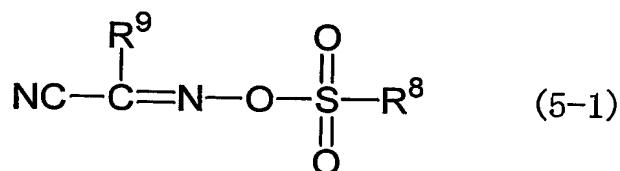
5

(但し、V'及びW'は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、または同一のもしくは異なる炭素原子に結合したV'とW'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、V'およびW'が複数存在する場合、複数のV'および複数のW'はそれぞれ相互に同一でも異なるってもよく、jは2～10の整数である。)

を形成している。]

また、前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(5-1)または一般式(5-2)で表される化合物等を挙げることができる。

15



[一般式(5-1)および一般式(5-2)において、各R<sup>8</sup>および各R<sup>9</sup>は相互に独立に1価の有機基を示す。]

一般式(5-1)および一般式(5-2)において、R<sup>8</sup>の具体例としては、メチル基、エチル基、n—プロピル基、フェニル基、トシリル基を挙げることができ、R<sup>9</sup>の具体例とし

ては、フェニル基、トシリ基、1-ナフチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基等を挙げることができる。

本発明において、他の酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物の群の少なくとも1種が好ましい。

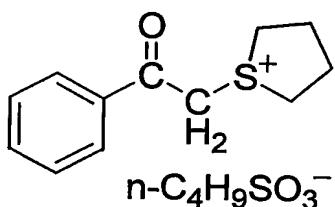
5 好ましい他の酸発生剤の具体例としては、

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カシファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、  
 トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カシファースルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、  
 4-フルオロフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、  
 20 4-メトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-n-ブタンスルホニルオキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-n-ブタンスルホニルフェニル・ジフェニルノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキサンスルホニルフェニル・ジフェニルノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、2-メチルフェニル・ジフェニルノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、2,4-ジメチルフェニル・ジフェニルノナフルオロブタンスルホネート、メチル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブ

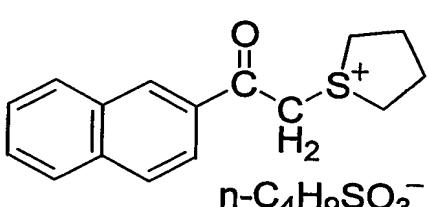
タンスルホネート、

1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネートや、

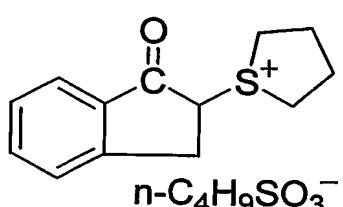
- 5 下記式(6-1)～(6-8)(但し、 $n-C_4F_9SO_3^-$ はノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸アニオンである。)で表される化合物



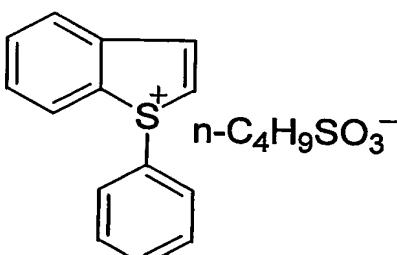
(6-1)



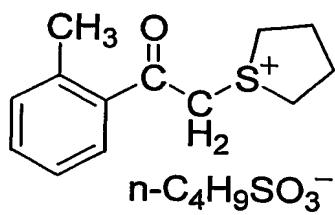
(6-2)



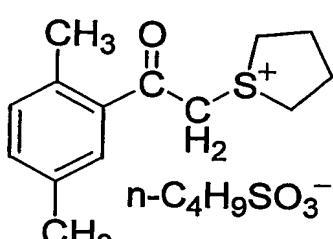
(6-3)



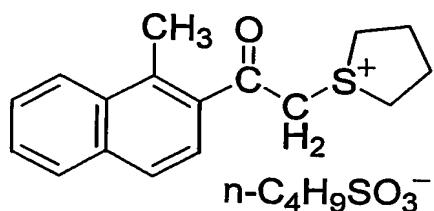
(6-4)



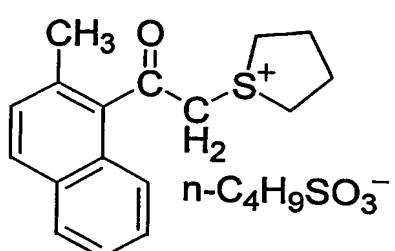
(6-5)



(6-6)



(6-7)



(5-8)

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-8-オキドの合成

5 イミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カン  
ファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボ  
キシイミド、N-[5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ  
-2-イル]スルホニルオキシ]スクシンイミド、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジ  
アゾメタン、ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタンおよびビス(1,4-ジオキサ  
10 スピロ[4.5]-デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン

の群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

他の酸発生剤の使用割合は、各他の酸発生剤の種類に応じて適宜選定することができるが、酸発生剤（A 1）と他の酸発生剤との合計 100 重量部に対して、通常、95 重量部以下、好ましくは 90 重量部以下、さらに好ましくは 80 重量部以下である。この場合、  
15 他の酸発生剤の使用割合が 95 重量部を超えると、本発明における所期の効果が損なわれるおそれがある。

— (B) 酸解離性基含有樹脂 —

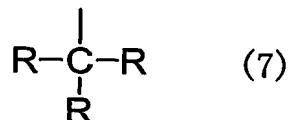
本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(B)成分は、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂(以下、「(B)酸解離性基含有樹脂」という。)からなる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、(B) 酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに(B)酸

解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の 50 %以上が現像後に残存する性質を意味する。

(B) 酸解離性基含有樹脂における酸解離性基とは、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であって、酸の存在  
5 下で解離する基を意味する。

このような酸解離性基としては、例えば、*t*-ブロキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、(チオテトラヒドロピラニルスルファニル)メチル基、(チオテトラヒドロフラニルスルファニル)メチル基や、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基、下記一般式 (7) で表される基(以下、「酸解離性  
10 基 (7)」といふ。)等を挙げることができる。



[一般式 (7)において、各Rは相互に独立に炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 3 ~ 20 の非有橋式もしくは有橋式の 1 価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか 2 つのRが相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、炭素数 3 ~ 20 の非有橋式もしくは有橋式の 2 価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのRが炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 3 ~ 20 の非有橋式もしくは有橋式の 1 価の脂環式炭化水素基を示し、これらの各基は置換されていてもよい。]

20 前記アルコキシ置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*n*-ブロキシメチル基、*n*-ペンチルオキシメチル基、*n*-ヘキシルオキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等を挙げることができる。

また、前記アルキルスルファニル置換メチル基としては、例えば、メチルスルファニルメチル基、エチルスルファニルメチル基、メトキシエチルスルファニルメチル基、*n*-ブロピルスルファニルメチル基、*n*-ブチルスルファニルメチル基、*n*-ペンチルスルファ

ニルメチル基、n—ヘキシルスルファニルメチル基、ペンジルスルファニルメチル基等を挙げることができる。

一般式(7)において、Rの炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n—プロピル基、I-プロピル基、n—ブチル基、2  
5 2—メチルプロピル基、n—ペンチル基、n—ヘキシル基、n—ヘプチル基、n—オクチル基、n—ノニル基、n—デシル基、n—ウンデシル基、n—ドデシル基、n—トリデシル基、n—テトラデシル基等を挙げることができる。

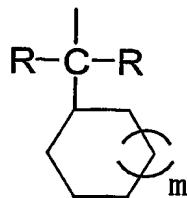
前記アルキル基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～  
10 8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n—プロポキシ基、i—プロポキシ基、n—ブトキシ基、2—メチルプロポキシ基、1—メチルプロポキシ基、t—ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、t—ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t—ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t—ブトキシカルボニル基等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げができる。

また、Rの炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビシクロ[2.2.2]オクチル基、テトラシクロ[4.2.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ドデシル基、アダマンチル基等を挙げができる。

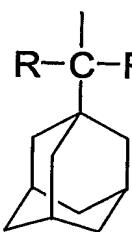
Rの前記1価の脂環式炭化水素基および何れか2つのRが相互に結合して形成した前記25 2価の脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基(=O)、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n—プロピル基、i—プロピル基、n—ブチル基、2—メチルプロピル基、1—メチルプロピル

基、*t*-ブチル基等)、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアアルコキシル基(例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルキルカルボニルオキシ基(例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*t*-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数2～8の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等)、炭素数2～14の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基(例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等)、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等)等の1個以上あるいは1種以上を挙げることができる。

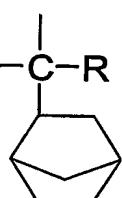
酸解離性基(7)の具体例としては、*t*-ブチル基、下記式(7-1)～(7-20)(但し、各mは0～2の整数である。)で表される基等を挙げることができる。



(7-1)



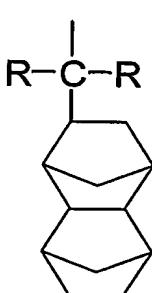
(7-2)



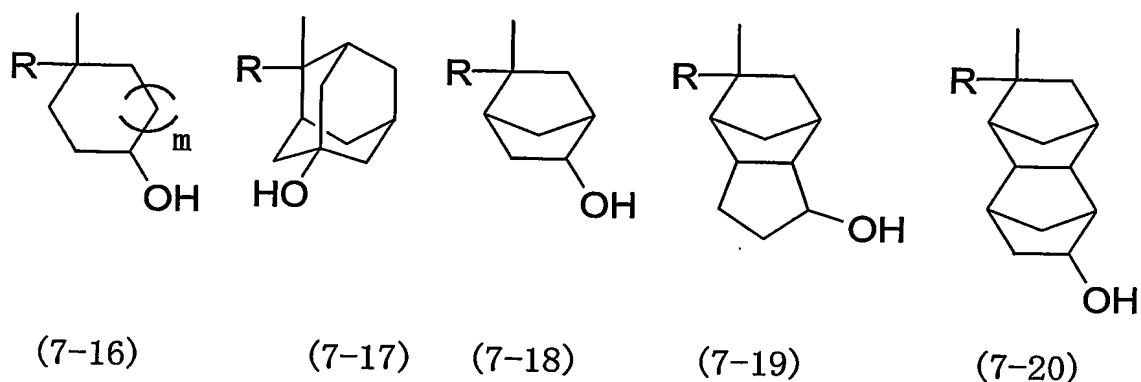
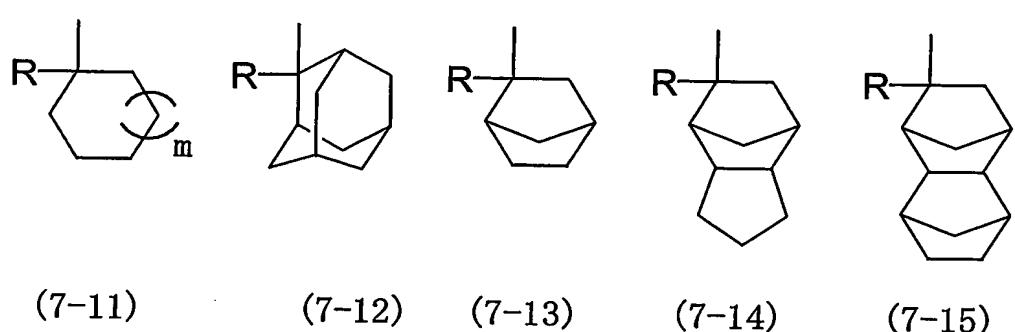
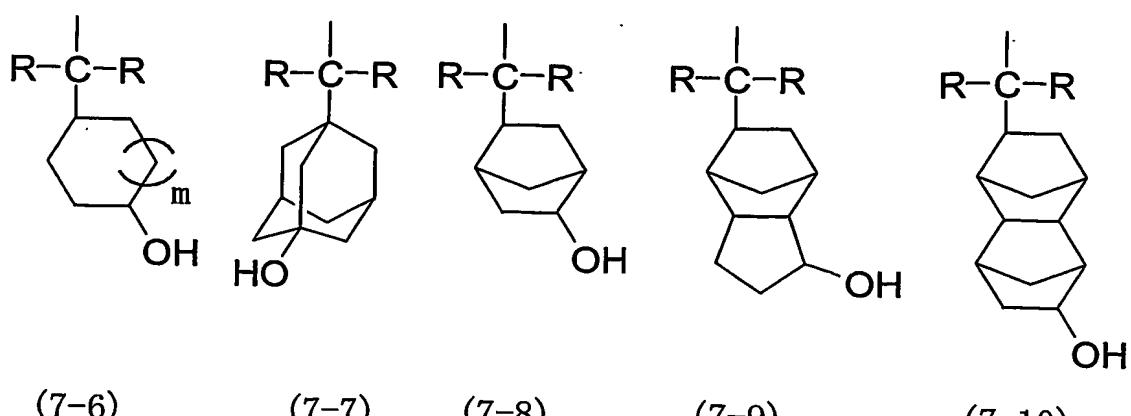
(7-3)



(7-4)



(7-5)



(B) 酸解離性基含有樹脂において、酸解離性基は1種以上存在することができる。

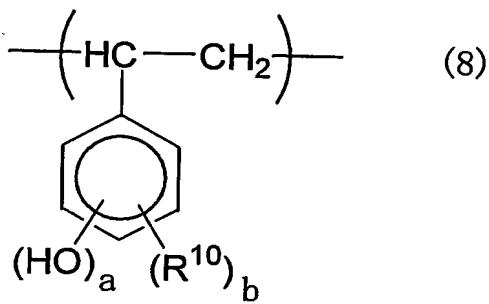
5 (B) 酸解離性基含有樹脂中の酸解離性基の導入率 ((B) 酸解離性基含有樹脂中の酸  
性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合) は、酸解離性基や該基  
が導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、好ましくは5～100%、  
さらに好ましくは10～100%である。

10 また、(B) 酸解離性基含有樹脂の構造は、前述した性状を有する限り特に限定はなく、  
種々の構造とすることができますが、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノー  
ル性水酸基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂、p-ヒドロキシス

チレンおよび／またはp-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および／またはカルボキシリ基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂等を好ましく用いることができる。

また、(B)酸解離性基含有樹脂の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定す

- 5 ることができる。例えば、KrFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な(B)酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式(8)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(8)」という。)と繰り返し単位(8)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B1)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B1)は、Ar  
10 Fエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を使用する感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。



[一般式(8)において、R<sup>10</sup>は水素原子または1価の有機基を示し、複数存在するR<sup>10</sup>

- 15 は相互に同一でも異なってもよく、aおよびbはそれぞれ1～3の整数である。]

繰り返し単位(8)としては、特に、p-ヒドロキシスチレンの非芳香族二重結合が開裂した単位が好ましい。

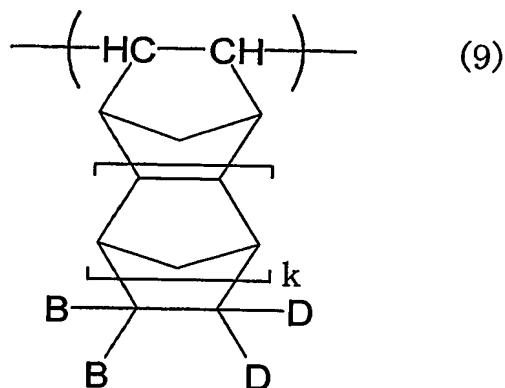
また、樹脂(B1)は、さらに他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

前記他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)

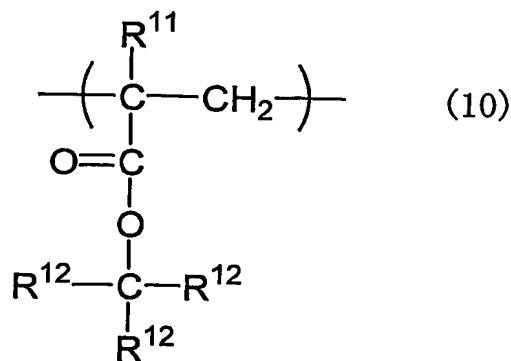
- 20 アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる

また、ArFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な(B)酸解

離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式（9）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（9）」という。）および／または下記一般式（10）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（10）」という。）を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂（以下、「樹脂（B2）」という。）が好ましい。なお、樹脂（B2）  
5 は、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いる感  
放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。



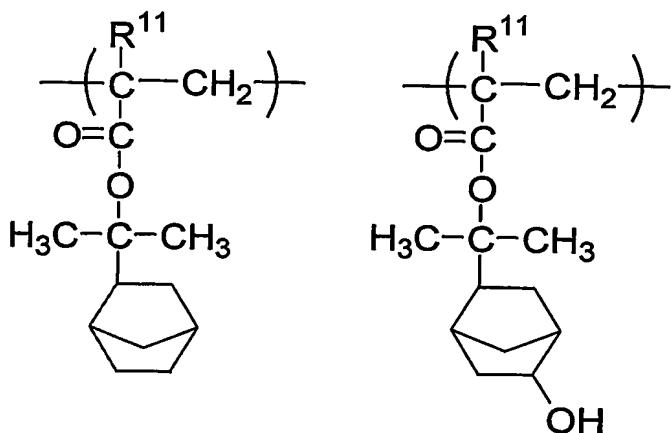
[一般式（9）において、各Bは相互に独立に水素原子または1価の酸解離性基を示し、  
10 且つBの少なくとも1つは1価の酸解離性基であり、各Dは相互に独立に水素原子または  
炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、kは0～2の整数である。]



[一般式（10）において、R<sup>11</sup>は水素原子またはメチル基を示し、各R<sup>12</sup>は相互に独立  
15 に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数  
3～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、何れか2つのR<sup>12</sup>が相互に結合して、それ

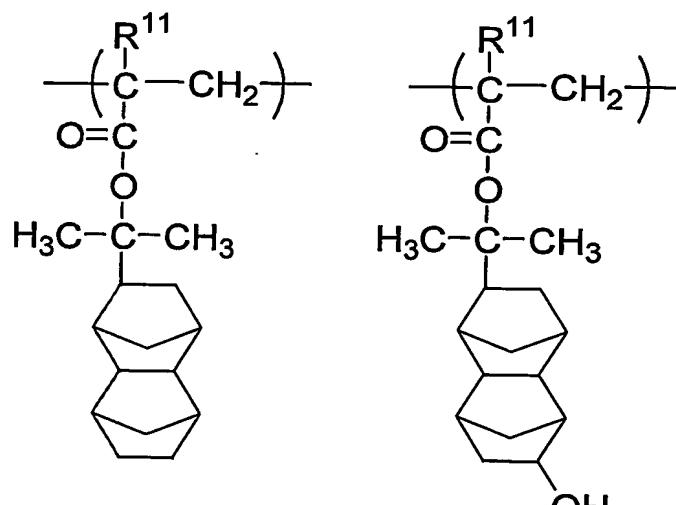
それが結合している炭素原子と共に、置換もしくは無置換の炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りのR<sup>12</sup>が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基を示す。】

- 5 繰り返し単位(10)としては、例えば、(メタ)アクリル酸t-ブチルに由来する単位や、下記式(10-1)～(10-18)で表される繰り返し単位等が好ましい。



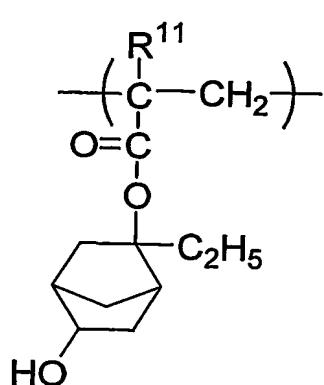
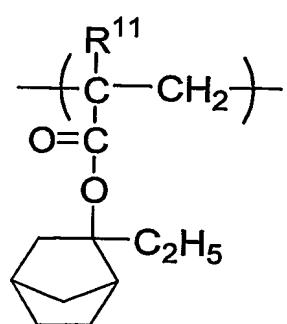
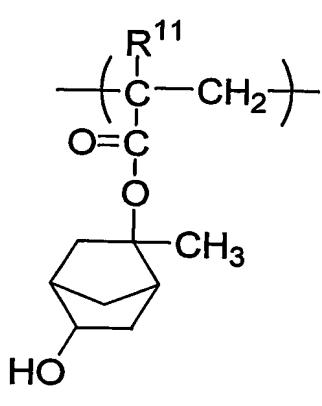
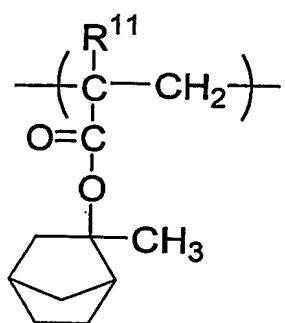
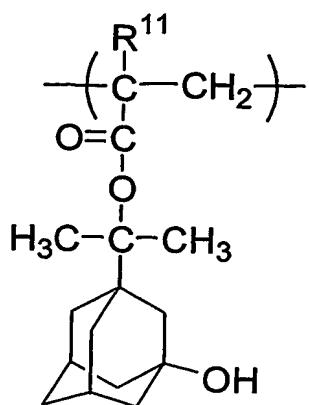
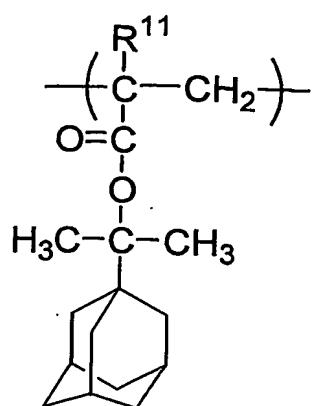
(10-1)

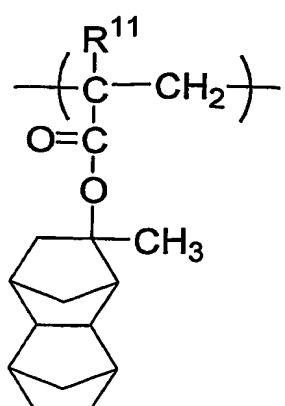
(10-2)



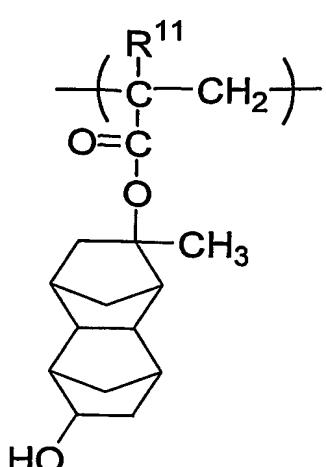
(10-3)

(10-4)

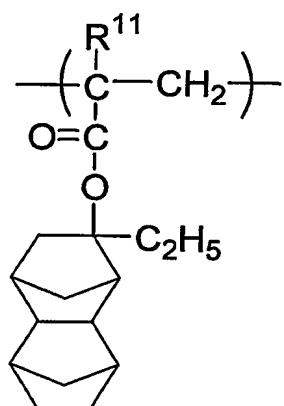




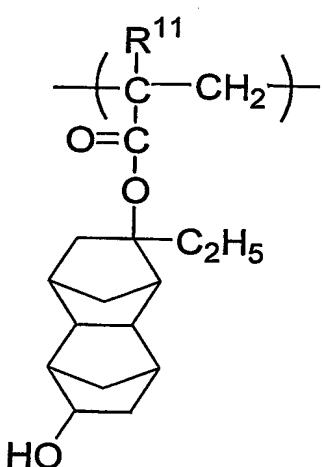
(10-11)



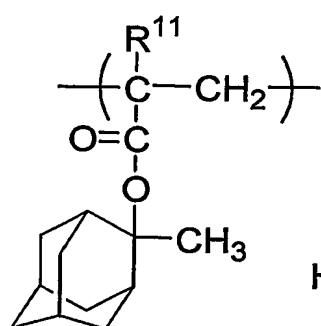
(10-12)



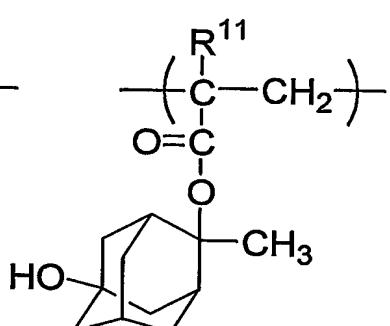
(10-13)



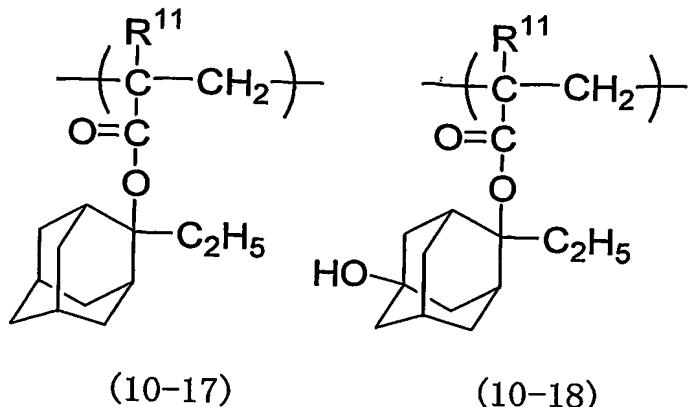
(10-14)



(10-15)

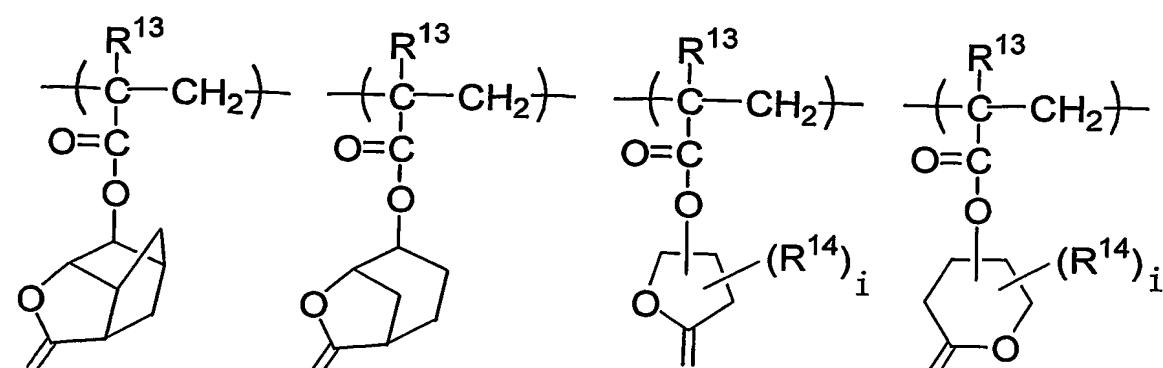


(10-16)



樹脂（B2）は、さらに他の繰り返し単位を1種以上有することができる。

前記他の繰返し単位としては、例えば、ノルボルネン（ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン）、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン等のノルボルネン骨格を有する单量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；下記式 (11-1) ~ (11-8) で表される（メタ）アクリル酸エステル等の重合性不飽和結合が開裂した単位（以下、「繰り返し単位 (11)」という。）等を挙げることができる。

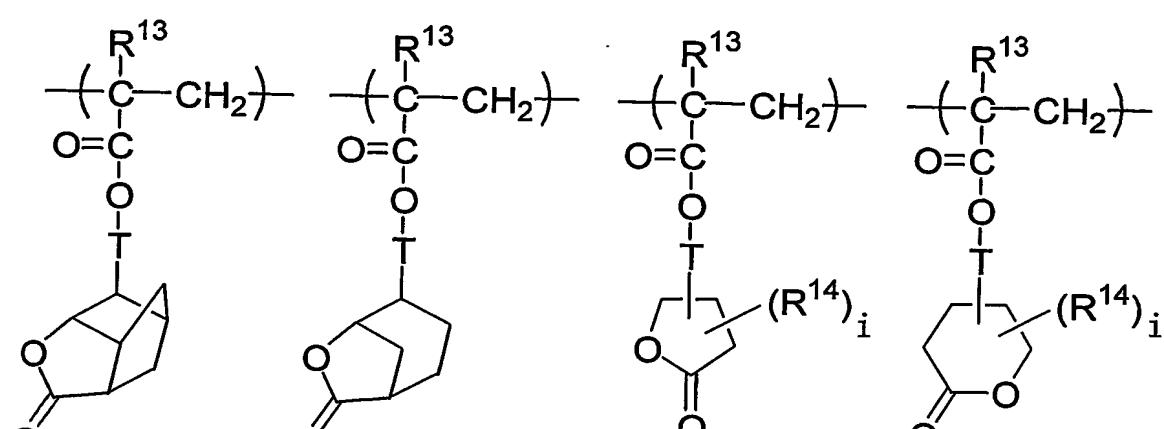


(11-1)

(11-2)

(11-3)

(11-4)



(11-5)

(11-6)

(11-7)

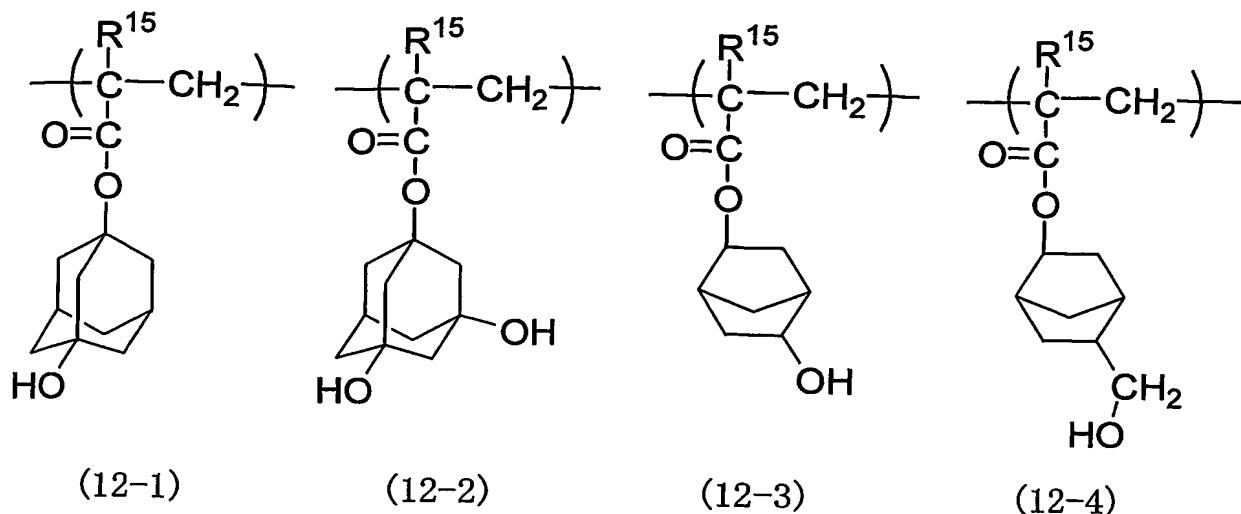
(11-8)

[式 (11-1) ~ (11-8)において、各  $\text{R}^{13}$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、各  $\text{R}^{14}$  は相互に独立に置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、ヒドロキシリ

5 基またはシアノ基を示し、 $i$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $T$  はメチレン基または炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基を示す。]

繰り返し単位 (9) を有する樹脂 (B2) では、特に、他の繰り返し単位として、さらに無水マレイン酸に由来する単位を有することが好ましい。

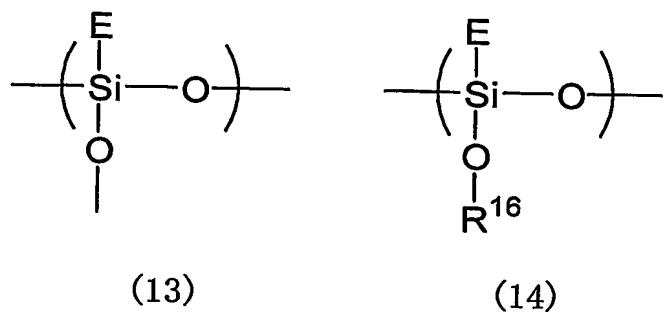
また、繰り返し単位 (10) および繰り返し単位 (11) を有する樹脂 (B2) では、  
10 特に、他の繰り返し単位として、さらに下記式 (12-1) ~ (12-4) で表される繰り返し単位を 1 種以上有することが好ましい。



[式 (12-1) ~ (12-4)において、各 R<sup>15</sup>は相互に独立に水素原子またはメチル基を示す。]

さらに、F<sub>2</sub> エキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な（B）酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式（13）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（13）」という。）および／または一般式（14）で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のポリシロキサン（以下、「樹脂（B3）」という。）が好ましい。なお、樹脂（B3）は、KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いる場合にも好適に使用することができる。

10



[一般式(13)および一般式(14)において、各Eは相互に独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、R<sup>16</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。]

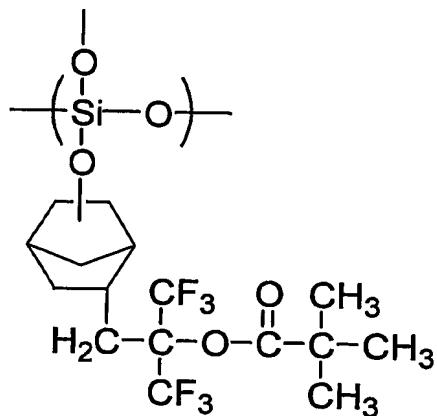
15 一般式(13)および一般式(14)におけるEとしては、環状骨格を有する基に酸解

離性基が結合した構造を有する基が好ましい。

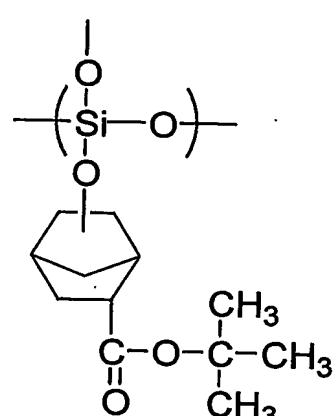
前記環状骨格を有する基としては、炭素数3～8のシクロアルカン類、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等に由来する脂環式骨格を有する基；炭素数6～14のハロゲン化芳香族骨格を有する基等が好ましい。

5 樹脂（B3）としては、特に、繰り返し単位（13）を有する樹脂が好ましい。

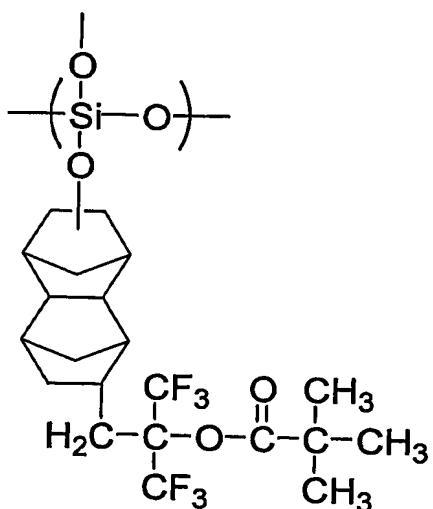
特に好ましい繰り返し単位（13）の具体例としては、下記式（13-1）～（13-4）で表される単位を挙げることができる。



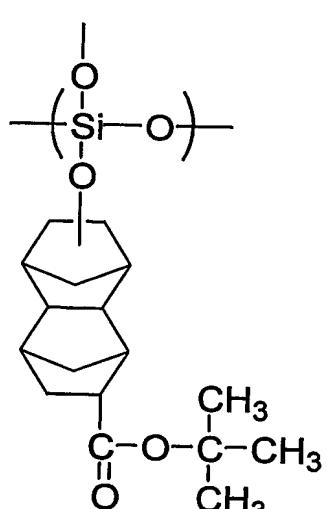
(13-1)



(13-2)



(13-3)

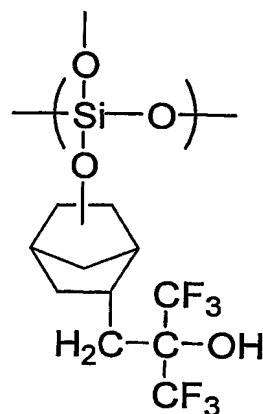


(13-4)

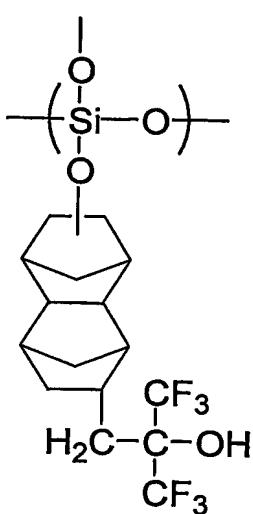
樹脂（B3）は、さらに他の繰り返し単位を1種以上有することができる。

前記他の繰返し単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類の加水分解により形成される単位や、下記式 (15-1) ~ (15-4) で表される繰り返し単位等が好ましい。

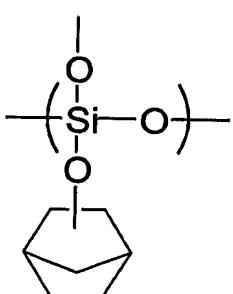
5



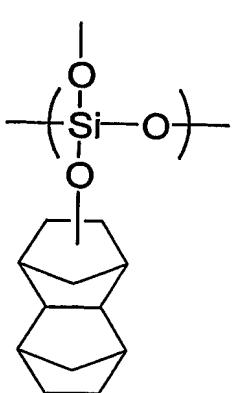
(15-1)



(15-2)



(15-3)



(15-4)

樹脂 (B 3) は、酸解離性基を有するシラン化合物を重縮合させるか、予め製造したポリシロキサンに酸解離性基を導入することにより製造することができる。

10 酸解離性基を有するシラン化合物を樹脂合させる際には、触媒として、酸性触媒を用いることが好ましく、特に、該シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させたのち、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ほう酸、磷酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；蟻酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、しゅう酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、マル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、くえん酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、しゅう酸、マロン酸、マレイン酸、マル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

前記酸性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

前記塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(B) 酸解離性基含有樹脂が重合性不飽和单量体の重合によりあるいは該重合を経て製造される場合、当該樹脂は、重合性不飽結合を2つ以上有する多官能性单量体に由来する単位および／またはアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、(B) 酸解離性基含有樹脂の耐熱性を向上させることができる。

この場合、(B) 酸解離性基含有樹脂中の分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、全繰返し単位に対して10モル%以下であることが好ましい。

(B) 酸解離性基含有樹脂の分子量については特に限定はなく、適宜選定することができるが、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「M<sub>w</sub>」という。)は、通常、1,000~500,000、好ましくは2,000~400,000、さらに好ましくは3,000~300,000である。

また、分岐構造をもたない(B) 酸解離性基含有樹脂のM<sub>w</sub>は、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000であり、分岐構造を有

する（B）酸解離性基含有樹脂のM<sub>w</sub>は、好ましくは5,000～5,000,000、さらに好ましくは8,000～3,000,000である。このような範囲のM<sub>w</sub>を有する（B）酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが現像特性に優れるものとなる。

- 5 （B）酸解離性基含有樹脂のM<sub>w</sub>とG P Cで測定したポリスチレン換算数分子量（以下、「M<sub>n</sub>」という。）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）についても特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。このような範囲のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を有する（B）酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが解像性能に優れるものとなる。
- 10 （B）酸解離性基含有樹脂の製造方法については特に限定はないが、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に1種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合によりたの重合性不飽和単量体と共に、重合する方法；酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に、重縮合する方法等によって製造することができる。
- 15 アルカリ可溶性樹脂を製造する際の重合性不飽和単量体の重合および酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体の重合は、使用される重合性不飽和単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状一懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。
- 20 また、酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、（A）酸発生剤の使用量は、レジストの所望の特性に応じて種々の選定とすることができますが、（B）酸解離性基含有樹脂10重量部に対して、好ましくは0.001～70重量部、さらに好ましくは0.01～50重量部、特に好ましくは0.1～20質量部である。この場合、（A）酸発生剤の使用量を0.001重量部以上とすることにより、感度および解像度の低下を抑制でき、また70質量部以下とすることにより、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を抑制するこ

とができる。

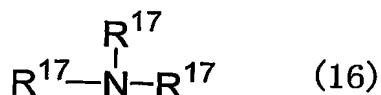
### —酸拡散抑制剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、露光により(A)酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制

- 5 する作用を有する酸拡散抑制剤を配合することが好ましい。このような酸拡散抑制剤を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上させることができるとともに、レジストとしての解像度がさらに向上させ、また露光から現像処理までの引き置き時間(P E D)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、その結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

- 10 このような酸拡散抑制剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(16)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(i)」といふ。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(ii)」といふ。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、「含窒素化合物(iii)」といふ。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。



- [一般式(16)において、各R<sup>17</sup>は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの各基は置換されていてもよい。]

- 一般式(16)において、置換されていてもよい前記アルキル基としては、例えば、炭素数1～15、好ましくは1～10のもの、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、テキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げができる。

また、置換されていたもよい前記アリール基としては、例えば、炭素数6～12のもの、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

- さらに、置換されていてもよい前記アラルキル基としては、例えば、炭素数7～19、  
5 好ましくは7～13のもの、具体的には、ベンジル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基等を挙げることができる。

含窒素化合物(i)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、  
15 2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げができる。

含窒素化合物(ii)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノジフェニルアミン、2, 2' -ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミ

ノフェニル) - 1-メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。

含窒素化合物 (iii) としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、  
5 N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオニアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、  
10 1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリプチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類や、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン等を挙げることができる。

また、前記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。

前記酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N- (t-ブトキシカルボニル) ピペリジン、N- (t-ブトキシカルボニル) イミダゾール、N- (t-ブトキシカルボニル) ベンズイミダゾール、N- (t-ブトキシカルボニル) - 2-フェニルベンズイミダゾール、N- (t-ブトキシカルボニル) ジ-<sub>n</sub>-オクチルアミン、N- (t-ブトキシカルボニル) ジエタノールアミン、N- (t-ブトキシカルボニル) ジシクロヘキシリルアミン、N- (t-ブトキシカルボニル) ジフェニルアミン等を挙げができる。

きる。

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(i)、含窒素化合物(ii)、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

- 5 酸拡散制御剤の配合量は、(B)酸解離性基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは0.001～10質量部、特に好ましくは0.005～5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすることにより、プロセス条件によってレジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下することを抑制でき、また15質量部以下とすることにより、レジストとしての感度や露光部10の現像性をさらに向上させることができる。

#### －溶解制御剤－

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を配合することもできる。

- このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する化合物や、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。

前記溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。溶解制御剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対し、通常、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

#### －界面活性剤－

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することもできる。

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性の界面活性剤のいずれでも使用することができるが、好ましくはノニオン系界面活性剤である。

- 25 前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類のほか、以下商品名で、「KP」(信越化学工業製)、「ポリフロー」(共栄社油脂化学工業製)、「エフトップ」(トーケムプロダクツ製)、「メガフ

「アツク」（大日本インキ化学工業製）、「フロラード」（住友スリーエム製）、「アサヒガード」および「サーフロン」（旭硝子製）等の各シリーズ等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分 1.0% 重量部における。

5 面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下、好ましくは1.5重量部以下である。  
-増感剤-

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを(A)酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、感度を向上させることができる増感剤を配合することもでき、それにより感度をさらに向上させることができる。

10 ることができる。

このような増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

## —他の添加剤—

さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、前記以外の添加剤、例えば、染料、顔料、接着助剤や、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することもできる。

この場合、染料や顔料を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の透過率を調整して、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

25 組成物溶液の調製

本発明のポジ型感光放射線性樹脂組成物は、通常、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径0.2μm程度のフィルター等でろ過することにより、組成物溶液として調製される。

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N, N-ジアルキルホルムアミド類、N, N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げができる。

前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシプロピルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシプロピルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシプロピルプロピオネート、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル

ル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が、塗布時の膜面内均一性が良好となる点で好ましい。

前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また必要に応じて、前記溶剤と共に、他の溶剤、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシリエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤等を使用することができる。

これらの他の溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

他の溶剤を使用割合は、全溶剤に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

溶剤の合計使用量は、溶液の全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは10～30重量%、就中10～25重量%となる量である。溶液の全固形分濃度をこの範囲とすることにより、塗布時の膜面内均一性が良好となる点で好ましい。

#### レジストパターンの形成

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。その後、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して、該レジスト被膜に露光する。

露光の際に使用することができる放射線としては、使用される（A）酸発生剤の種類に

応じて、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができ、好ましくは遠紫外線および荷電粒子線であり、特に好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）および電子線である。

また、放射線量等の露光条件は、ポジ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。

また、レジストパターンの形成に際しては、露光後に加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）を行うことが、レジストの見掛けの感度を向上させる点で好ましい。

PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200°C、好ましくは50～150°Cである。

その後、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～5重量%である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度を10重量%以下とすることにより、非露光部の現像液への溶解を抑制することができる。

また、アルカリ現像液には、界面活性剤等を適量添加することが好ましく、それによりレジストに対する現像液の濡れ性を高めることができる。

なお、アルカリ現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

## 図面の簡単な説明

図1は、スルホニウム塩(A-1)の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルを示す図である。

5 図2は、スルホニウム塩(A-2)の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルを示す図である。

図3は、スルホニウム塩(A-3)の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルを示す図である。

図4は、スルホニウム塩(A-4)の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルを示す図である。

図5は、スルホニウム塩(A-5)の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルを示す図である。

図6は、スルホニウム塩(A-6)の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトルを示す図である。

10

## 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施例を示して、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但

し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

15 [スルホニウム塩化合物(1)の合成]

## 実施例1

2-ナフタレンチオール20gをアセトン100ミリリットルに溶解して、4-クロロ  
-1-ブタノール13.39gおよびトリエチルアミン25.04gを滴下した。その後、  
室温で12時間攪拌して反応させたのち、反応溶液を水100ミリリットル中に投入した。

20 その後、酢酸エチル50ミリリットルで3回抽出を行い、得られた有機層を10重量%炭  
酸ナトリウム水溶液50ミリリットルで3回洗浄したのち、5重量%亜硫酸水溶液50ミリ  
リットルで3回洗浄し、さらに分離した水層のpHが7になるまで蒸留水で洗浄を繰り返  
した。その後、有機層を硫酸マグネシウム3gで乾燥して、硫酸マグネシウムをろ別した  
のち、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、4-(ナフタレン-2-  
25 イルスルファニル)ブタン-1-オール20.2gをオイル状の高粘度液体として得た。

次いで、この4-(ナフタレン-2-イルスルファニル)ブタン-1-オール20.2  
gをジクロロメタン120ミリリットルに溶解し、トリエチルアミン17.3gを加えて、  
0℃の氷水浴で冷却したのち、メタンスルホニルクロライド11.78gを5分間かけて

滴下した。その後、氷水浴中で 15 分間反応させたのち、氷水 100 ミリリットル中に投入した。その後、有機層を 10 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 70 ミリリットルで 2 回洗浄したのち、5 重量% 芽酸水溶液で 3 回洗浄し、さらに分離した水層の pH が 7 になるまで蒸留水で洗浄を繰り返した。その後、有機層を硫酸マグネシウム 5 g で乾燥して、硫酸マグネシウムをろ別したのち、ロータリーエバポレーターで溶剤を留去することにより、メタンスルホン酸の 4- [(ナフタレン-2-イル) スルファニル] プチルエステル 22.0 g を無色液体として得た。

次いで、このメタンスルホン酸の 4- [(ナフタレン-2-イル) スルファニル] プチルエステル 22.0 g をアセトニトリル 100 ミリリットルに溶解し、70 °C の湯浴で 14 時間加熱して反応させた。その後、反応溶液を水 100 ミリリットル中に投入して、ロータリーエバポレーターを用いてアセトニトリルを留去し、残渣をジエチルエーテル 30 ミリリットルで 3 回洗浄することにより、1- (ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネート水溶液 100 g を得た。その後、この水溶液に予め調製した 30 重量% アンモニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート水溶液 40 g を滴下し、析出した沈殿をろ別して、真空乾燥することにより、1- (ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート 28.6 g を得た。

この化合物の構造は、高速原子衝撃法 (FAB) - 質量分析および <sup>1</sup>H-NMR 分析により同定した。この化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 1 に示す。この化合物を「スルホニウム塩 (A-1)」とする。

## 20 実施例 2

スルホニウム塩 (A-1) と同様の方法で合成した 1- (ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネート水溶液 10 g に、ジクロロメタン 9 g、2-(ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸ナトリウム塩 1.0 g を加え、マグネティックスターラーを用いて 12 時間 25 激しく攪拌して反応させた。その後、ジクロロメタン 10 g を加え、有機層を水 10 g で 5 回洗浄したのち、硫酸マグネシウム 2 g で乾燥して、硫酸マグネシウムをろ別した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて溶剤を留去することにより、1- (ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウム 2-(ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-2-

イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート 1. 4 g を白色固体として得た。

この化合物の構造は、高速原子衝撃法 (F A B) - 質量分析および <sup>1</sup>H-NMR 分析により同定した。この化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 2 に示す。この化合物を「スル  
5 ホニウム塩 (A-2)」とする。

### 実施例 3

実施例 1 と同様の方法で合成した 1-(ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネート 6. 0 g を、攪拌下で、予め調製したパーフルオロ-n-オクタンスルホン酸の 30 重量% メタノール溶液 5. 0 g に滴下した。滴下終了後、反応溶液  
10 を水 50 g 中に投入し、析出した白色固体をろ別し、水で数回洗浄したのち、真空乾燥することにより、1-(ナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート 2. 1 g を白色固体として得た。

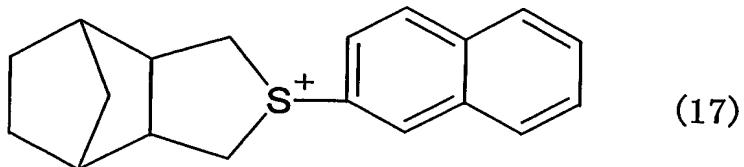
この化合物の構造は、高速原子衝撃法 (F A B) - 質量分析および <sup>1</sup>H-NMR 分析により同定した。この化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 3 に示す。この化合物を「スル  
15 ホニウム塩 (A-3)」とする。

### 実施例 4

特開 2002-229192 号公報に記載された方法により、出発原料として 5-ノルボルネン-2-endo-3-endooジメタノールを用いて、対応するノルボルナンジメチレンスルホキシド 4. 5 g を得た。

20 次いで、このノルボルナンジメチレンスルホキシド 4. 5 g を 500 ミリリットルナス フラスコに投入したのち、テトラヒドロフラン 100 ミリリットルを注入して、ノルボルナンジメチレンスルホキシドを溶解した。その後、この溶液を -78 °C のドライアイスアセトンバスで冷却し、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート 5. 4 ミリリットルを加えて、1 時間攪拌攪拌した。その後、バスの温度を -40 °C にして、さらに 1.  
25 5 時間攪拌した。その後、バスの温度を再び -78 °C にしたのち、予め調製した 2-ナフチルマグネシウムプロミドの 0. 5 モル / リットルテトラヒドロフラン溶液 100 ミリリットルを滴下し、同温度で 1 時間反応させた。その後、反応溶液を 5 重量% トリフルオロメタンスルホン酸水溶液 500 ミリリットル中に投入し、ロータリーエバポレーターによ

リテトラヒドロフランを留去したのち、クロロホルム 100 ミリリットルを投入して、反応生成物を抽出した。その後、クロロホルム層を 5 重量% トリフルオロメタンスルホン酸 100 ミリリットルによる洗浄を 3 回行ったのち、クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して、乾燥剤をろ別した。その後、ロータリーエバポレーターによりクロロホルムを留去し、残査を減圧乾燥したのち、カラムクロマトグラフィー（展開溶媒ジクロロメタン）で精製することにより、下記式（17）で表されるカチオンを有するトリフルオロメタンスルホネート塩 4. 1 g を得た。



次いで、このトリフルオロメタンスルホネート塩 4. 1 g を、塩化アンモニウムにより塩素アニオンを吸着させたアニオン交換カラム（A 25）60 g を用いてクロライド塩に交換した。その後、このクロライド塩を水 50 ミリリットルに溶解し、予めノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸とアンモニアより調製した 30 重量% ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液 45 ミリリットルを加えて反応させた。その後、析出した固体をろ別して、乾燥することにより、式（17）で表されるカチオンを有するノナフルオロ-n-ブタンスルホネート塩 4. 4 g を得た。

この化合物の構造を、高速原子衝撃法（FAB）-質量分析および <sup>1</sup>H-NMR 分析により同定した。この化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 4 に示す。この化合物を「スルホニウム塩（A-4）」とする。

## 実施例 5

テトラメチレンスルホキシド 9. 464 g をジクロロメタン 200 ミリリットルに溶解し、この溶液を -78 °C に冷却したのち、プロモトリメチルシラン 16. 7 g を滴下した。その後、温度を -50 °C に上昇させて 1 時間攪拌した。その後、溶液を -78 °C に冷却し、J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, P. 6841-6852 (1996) に記載された方法により得た 2-プロモ-6-n-ブトキシナフタレン 38 g、マグネシウム 3. 65 g およびテトラヒドロフ

ラン 2 6 3 ミリリットルから調製した 6-n-ブトキシ-2-ナフチルマグネシウムプロミドのテトラヒドロフラン溶液全量を 1 時間かけて滴下した。その後、反応温度を -5 0 °Cまで上昇させて 1 時間反応したのち、10 重量% 噴化水素酸水溶液 750 ミリリットルを加えて反応を停止させて、有機溶剤をロータリーエバポレーターにより留去した。そ  
5 の後、不溶分をジエチルエーテル 200 ミリリットルで 3 回抽出し、得られた水層に、攪拌下で、30 重量% ノナフルオロー-n-ブタンスルホン酸アンモニウム塩水溶液 100 ミリリットルを滴下した。その後、生成した沈澱をろ別して、蒸留水で洗浄し、さらに真空ポンプで乾燥することにより、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒ  
10 ドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート 10.4 g を白色固体として得た。

この化合物の構造は、高速原子衝撃法 (FAB) - 質量分析および <sup>1</sup>H-NMR 分析により同定した。この化合物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 5 に示す。この化合物を「スルホニウム塩 (A-5)」とする。

#### 実施例 6

15 J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, P. 6841-6852 (1996) に記載された方法により得た 2-ブロモ-6-n-ブトキシナフタレン 72 g およびマグネシウム 7.5 g から調製した 6-n-ブトキシ-2-ナフチルマグネシウムプロミドを用いて、非特許文献 5 の方法により、6-n-ブトキシ-2-ナフタレンチオール 30 g を得た。その後、得られた 6-n-ブトキシ-2-ナフタレンチオール 30 g をアセトン 150 ミリリットルに溶解して、4-クロロー-1-ブタノール 14.0 g を加えたのち、トリエチルアミン 26.1 g を 15 分かけて滴下し、室温で 15 時間攪拌して反応させた。その後、反応溶液に酢酸エチル 150 ミリリットルおよび水 150 ミリリットルを加えて、水層を分液ロートにより除去し、有機層を 10 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 75 ミリリットルで 3 回洗浄し、さらに 5 重量% 蔗糖水溶液で水層の pH が 2 になるまで洗浄した。その後、有機層を純水で水層の  
20 pH が 7 になるまで洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウムをろ別して、ロータリーエバポレーターを用い、水流アスピレーターによる減圧下、  
25 40 °C で溶剤を留去することにより、高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) 測定による純度が 95 重量% 以上の 4-ヒドロキシブチル-(6-n-ブトキシナフタレン-2-

一イル) スルフィド 29.4 g を得た。

次いで、得られた 4-ヒドロキシブチル- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)

スルフィド 29.4 g をジクロロメタン 180 ミリリットルに溶解して、氷-飽和食塩水  
バスで -5 °C に冷却したのち、メタンスルホニルクロリド 13.3 g を加えた。その後、

5 トリエチルアミン 19.6 g を反応溶液の温度が 0 °C を越えないように制御しながら、1  
5 分かけて滴下した。その後、反応溶液を温度 0 ~ 5 °C で 1 時間反応させたのち、氷水 1  
00 ミリリットルを加えて、5 分間攪拌した。その後、水層を分液ロートにより除去し、  
有機層を 10 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液 70 ミリリットルで 2 回し、さらに 5 重  
量% 蔗糖水溶液 70 ミリリットルで 3 回洗浄した。その後、有機層を純水で水層の pH が  
10 7 になるまで洗浄したのち、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウムを  
ろ別し、ロータリーエバポレーターを用い、水流アスピレーターによる減圧下、室温で溶  
剤を留去することにより、高性能液体クロマトグラフィー (HPLC) 測定による純度が  
93 重量% の 4-メタンスルホニルオキシブチル- (6-n-ブトキシナフタレン-2-  
イル) スルフィド粗生成物 33 g (但し、5 重量% の 1-(6-n-ブトキシナフタレン  
-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネートを含有する。) を得た。

次いで、得られた 4-メタンスルホニルオキシブチル- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)

スルフィド粗生成物 33 g およびアセトニトリル 150 g を混合し、オイル  
バスで 70 °C に加熱したのち、14 時間攪拌して反応させた。その後、反応溶液を水 10  
0 g 中に投入して、ロータリーエバポレーターを用い、水流アスピレーターによる減圧下、  
20 40 °C でアセトニトリルを留去した。その後、ジエチルエーテル 50 ミリリットルで 3 回  
抽出して、非水溶性成分を除去することにより、高性能液体クロマトグラフィー (HPL  
C) 測定による純度が 98 重量% 以上の 1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)  
テトラヒドロチオフェニウムメタンスルホネートの水溶液を得た。

次いで、得られた 1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフ

25 ェニウムメタンスルホネートの水溶液に、ジクロロメタン 100 ミリリットルおよび 2-  
(ビシクロ [2.2.1] ヘプタン-2-イル) テトラフルオロエタンスルホン酸ナトリ  
ウム 28.61 g を加えて、12 時間攪拌した。その後、水層を分液ロートにより除去し、  
有機層を純水 40 ミリリットルで 5 回洗浄した。その後、ロータリーエバポレーターを用

い、水流アスピレーターによる減圧下、室温で溶剤を留去したのち、得られた固体を減圧下50°Cで乾燥することにより、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)テトラフルオロエタンスルホネート24.2gを白色固体として得た。

5 この化合物の構造を、高速原子衝撃法(FAB)-質量分析、<sup>1</sup>H-NMR分析および<sup>19</sup>F-NMR分析により同定した。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図6に示す。この化合物を「スルホニウム塩(A-6)」とする。

[モル吸光係数の測定]

スルホニウム塩(A-1)～(A-5)をアセトニトリルに溶解して、濃度5.0×10<sup>-4</sup>ミリモル/リットルの溶液を調製し、この溶液を露光長10mmの石英セルを使用して、紫外可視分光光度計(日本分光(株)製V550)を用いて吸収スペクトルを測定した。

また、下記するスルホニウム塩(a-1)～(a-3)についても同様に吸収スペクトルを測定した。

次いで、得られた吸収スペクトルから、各スルホニウム塩の波長193nmにおけるモル吸光係数を算出した。その結果を表1に示す。

スルホニウム塩(a-1)：1-(4-フルオロナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルフォネート

スルホニウム塩(a-2)：1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

20 スルホニウム塩(a-3)：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

表 1

スルホニウム塩	193 nmにおけるモル吸光係数 (I / モル・cm)
A-1	10, 600
A-2	10, 650
A-3	10, 620
A-4	8, 990
A-5	7, 900
A-6	7, 920
a-1	14, 120
a-2	21, 540
a-3	26, 600

表1から明らかなように、本発明のスルホニウム塩化合物(I)は従来のスルホニウム塩化合物に比べて、波長193 nmにおける吸収が小さく、ArFエキシマレーザーに対する透明性が高いことが示された。

#### 実施例7～18および比較例1

##### [ポジ型感放射線性樹脂組成物の性能評価]

表2に示す各成分(但し、部は重量基準である。)を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのメンブランスフィルターでろ過して、各組成物溶液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、下層膜として反射防止膜(ARC)を塗布したシリコンウェハー上に、膜厚0.34 μmのレジスト被膜が得られるようにスピンドルコートにより塗布したのち、ホットプレートを用い130°Cで90秒間PEBを行った。その後、ArFエキシマレーザー露光装置((株)ニコン製、開口数0.55)を用いて露光量を変えて露光したのち、130°Cで90秒間PEBを行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

性能評価は以下の手順で行った。評価結果を表3に示す。

## 感度：

線幅0.15μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

## 解像度：

- 5 最適露光量で解像されるライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の最小線幅を解像度とした。

## パターン形状：

線幅0.15μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形状断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察して評価した。

## 10 LER：

線幅0.15μmのライン・アンドスペース(1L1S)のマスクパターン寸法を再現する露光量により形成したレジストパターンについて、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、パターンエッジの片側表面を複数位置で観察することにより、パターンのライン方向と垂直な方向のばらつきの分散( $3\sigma$ )を算出して、下記基準で評価した。

15 ○：ばらつきの分散( $3\sigma$ )が8nm未満

△：ばらつきの分散( $3\sigma$ )が8nm以上10nm未満

×：ばらつきの分散( $3\sigma$ )が10nm以上

## 保存安定性：

- 各組成物溶液を20℃で3ヶ月まで保存したとき、調製直後、1ヶ月保存後および3ヶ月保存後の各感度を測定して、下記基準で評価した。

○：3ヶ月保存後の感度変化が3%未満

×：3ヶ月保存後の感度変化が3%以上

表2における前記以外の成分は、下記のとおりである。

(B) 酸解離性基含有樹脂

- 25 B-1：前記式(10-15)で表される繰り返し単位(但し、R<sup>11</sup>はメチル基である。以下同様。)と前記式(11-1)で表される繰り返し単位(但し、R<sup>13</sup>はメチル基である。以下同様。)とのモル比が40:60の共重合体(Mw=9,000)。

B-2：前記式(10-15)で表される繰り返し単位と前記式(11-1)で表される繰り返し単

位と前記式（12-1）で表される繰り返し単位（但し、R<sup>15</sup>はメチル基である。以下同様。）とのモル比が45:30:25の共重合体（M<sub>w</sub>=9,000）。

B-3：前記式（10-17）で表される繰り返し単位（但し、R<sup>11</sup>はメチル基である。以下同様。）と前記式（11-1）で表される繰り返し単位とのモル比が40:60の共重合体  
5 (M<sub>w</sub>=6,000)。

B-4：前記式（10-17）で表される繰り返し単位と前記式（11-1）で表される繰り返し単位と前記式（12-1）で表される繰り返し単位とのモル比が45:30:25の共重合体（M<sub>w</sub>=7,000）。

#### 感放射線性酸発生剤

- 10 A-1：スルホニウム塩（A-1）  
 A-2：スルホニウム塩（A-2）  
 A-3：スルホニウム塩（A-3）  
 A-4：スルホニウム塩（A-4）  
 A-5：スルホニウム塩（A-5）  
 15 A-6：スルホニウム塩（A-6）  
 a-1：1-(2-オキソ-n-ブチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

#### 酸拡散制御剤

- 20 C-1：2-フェニルベンズイミダゾール  
 C-2：N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

#### 溶解制御剤

- D-1：デオキシコール酸t-ブチル

#### 溶剤

- 25 S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 S-2：γ-ブチロラクトン

表 2

	感放射線性 酸発生剤 (部)	(B) 酸解離性基 含有樹脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶解制御剤 (部)	溶 剂 (部)
実施例7	A-1 (5)	B-1 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例8	A-1 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例9	A-1 (5)	B-3 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例10	A-1 (5)	B-4 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例11	A-2 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例12	A-3 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例13	A-1 (5)	B-1 (90)	C-2 (0.25)	D-1 (10)	S-1 (700) S-2 (35)
実施例14	A-1 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.40)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例15	A-1 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.40)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例16	A-5 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.40)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例17	A-4 (5)	B-2 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)
実施例18	A-6 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.40)		S-1 (700) S-2 (35)
比較例1	a-1 (8)	B-2 (100)	C-1 (0.25)		S-1 (700) S-2 (35)

表 3

	感度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン形 状	L E R	保存安定性
実施例7	350	0.13	矩形	△	○
実施例8	300	0.12	矩形	△	○
実施例9	280	0.13	矩形	△	○
実施例10	250	0.12	矩形	△	○
実施例11	370	0.12	矩形	△	○
実施例12	330	0.13	矩形	△	○
実施例13	350	0.12	矩形	○	○
実施例14	220	0.12	矩形	○	○
実施例15	235	0.13	矩形	○	○
実施例16	210	0.12	矩形	○	○
実施例17	250	0.12	矩形	○	○
実施例18	220	0.12	矩形	○	○
比較例1	650	0.15	矩形	×	×

表3から明らかなように、本発明の酸発生剤（A1）を用いたポジ型感放射線性樹脂組

- 5 成物は、当該酸発生剤を用いない比較例1のものに比べて、保存安定性が良好で耐塩基性に優れており、しかも高感度および高解像度であることが示される。

#### 産業上の利用可能性

- 10 本発明のスルホニウム塩化合物（I）は、波長220nm以下の遠紫外線に対する透明性が高く、また耐塩基性に優れており、当該遠紫外線を露光光源とする化学增幅型フォトレジストにおける感放射線性酸発生剤として用いた場合、感度、解像度、パターン形状、L E R、保存安定性等に優れた特性を発現することができる。

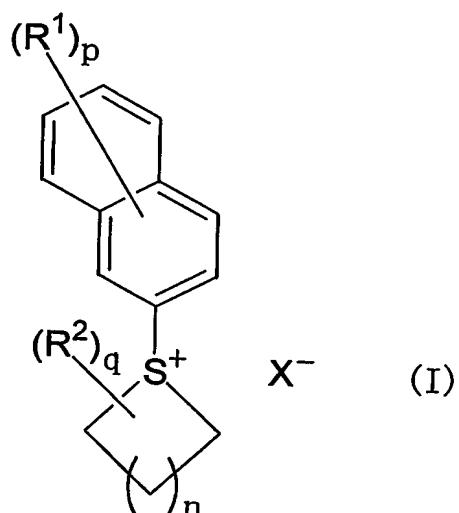
したがって、スルホニウム塩化合物（I）からなる感放射線性酸発生剤を必須成分とす

る本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学增幅型フォトレジストとして極めて有用である。

## 請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表されるスルホニウム塩化合物。

5



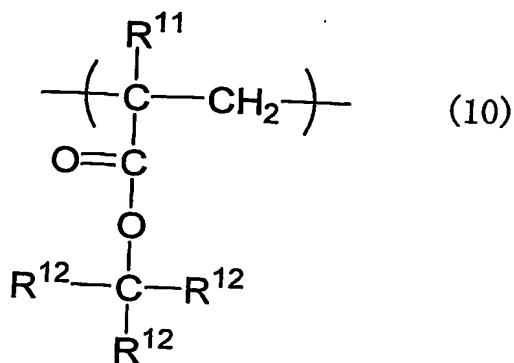
[一般式 (I)において、R<sup>1</sup>はハロゲン原子、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、-OR<sup>3</sup>基（但し、R<sup>3</sup>は脂環式骨格を有する炭素数3～14の1価の炭化水素基を示す。）、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルキルスルファニル基、脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルファニル基、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐状のアルカンスルホニル基、または脂環式骨格を有する炭素数3～14の有機スルホニル基を示し、複数存在するR<sup>1</sup>は相互に同一でも異なってもよく、R<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数1～14の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示すか、あるいは2個以上のR<sup>2</sup>が相互に結合して炭素数3～14の単環状構造もしくは炭素数6～14の多環状構造を形成しており、複数存在するR<sup>2</sup>は相互に同一でも異なってもよく、pは0～7の整数、qは0～6の整数、nは0～3の整数であり、X<sup>-</sup>はスルホン酸アニオンを示す。]

2. 一般式 (I)におけるX<sup>-</sup>が下記一般式 (II) で表されるスルホン酸アニオンである、請求の範囲1に記載のスルホニウム塩化合物。



[一般式 (II)において、 $R^4$  は置換もしくは無置換の炭素数 1～14 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または脂環式環を有する置換もしくは無置換の炭素数 3～14 の 1 価の炭化水素基を示す。]

3. 一般式 (I)において、 $p$  が 0 または 1 であり、 $q$  が 0 であり、 $n$  が 2 である、請求の範囲 1 または 2 に記載のスルホニウム塩化合物。
4. 一般式 (I)において、 $p$  が 1 であり、 $q$  が 0 であり、 $n$  が 2 であり、 $R^1$  が炭素数 1～14 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基である、請求の範囲 1 または 2 に記載のスルホニウム塩化合物。
5. 一般式 (I)において、 $p$  が 1 であり、 $q$  が 0 であり、 $n$  が 2 であり、 $R^1$  が  $—OR^3$  基（但し、 $R^3$  は脂環式骨格を有する炭素数 3～14 の 1 価の炭化水素基を示す。）である、請求の範囲 1 または 2 に記載のスルホニウム塩化合物。
6. 波長 193 nmにおけるモル吸光係数が 10, 650 I/mol・cm 以下である、請求の範囲 1 または 2 に記載のスルホニウム塩化合物。
7. 請求の範囲 1 に記載のスルホニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤。
8. (A) 請求の範囲 7 に記載の感放射線性酸発生剤を必須成分とする感放射線性酸発生剤および (B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であつて、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。
9. (B) 成分の樹脂が下記一般式 (10) で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求の範囲 8 に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。



[一般式(10)において、 $R^{11}$ は水素原子またはメチル基を示し、各 $R^{12}$ は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、何れか2つの $R^{12}$ が相互に結合して、それが結合している炭素原子と共に、置換もしくは無置換の炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの $R^{12}$ が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基を示す。]

10. (B) 成分の樹脂中の酸解離性基の導入率が 5 ~ 100 % である、請求の範囲 8  
10 に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物

11. 一般式(10)で表される繰り返し単位を有する樹脂が、一般式(10)中の何れか2つのR<sup>12</sup>が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、置換もしくは無置換の炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、一般式(10)中の残りのR<sup>12</sup>が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す樹脂である、請求の範囲9に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

12. 一般式(10)で表される繰り返し単位を有する樹脂が、一般式(10)中の何れか2つのR<sup>12</sup>が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、置換もしくは無置換の炭素数3～20の非有橋式もしくは有橋式の2価の脂環式炭化水素基を形成し、一般式(10)中の残りのR<sup>12</sup>が炭素数1～4の直鎖状のアルキル基を示す樹脂である、請求の範囲9に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

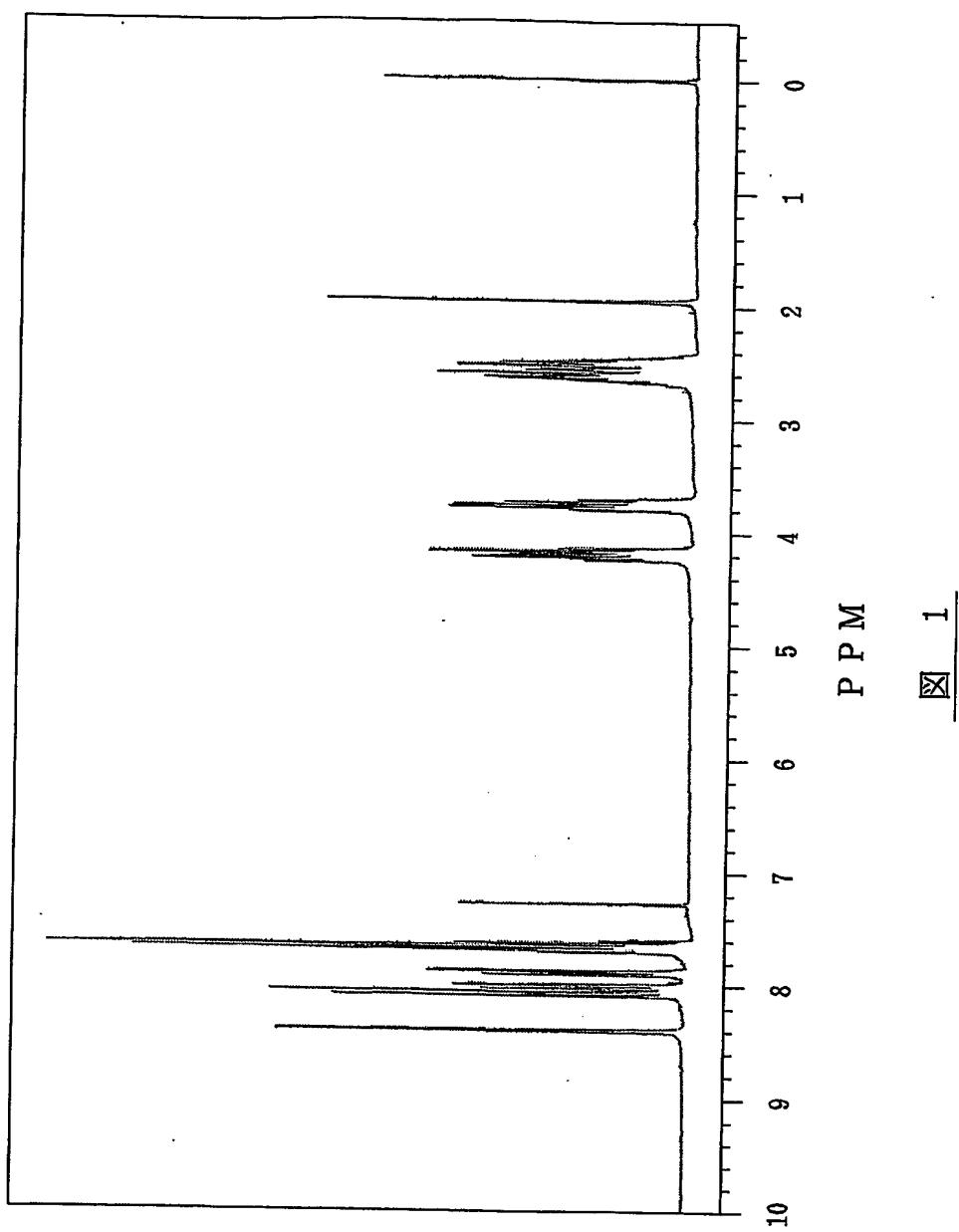
13. (B) 成分の樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定したポリスチレン換算重量分子量が 1, 000~500, 000 である、請求の範囲 8 に

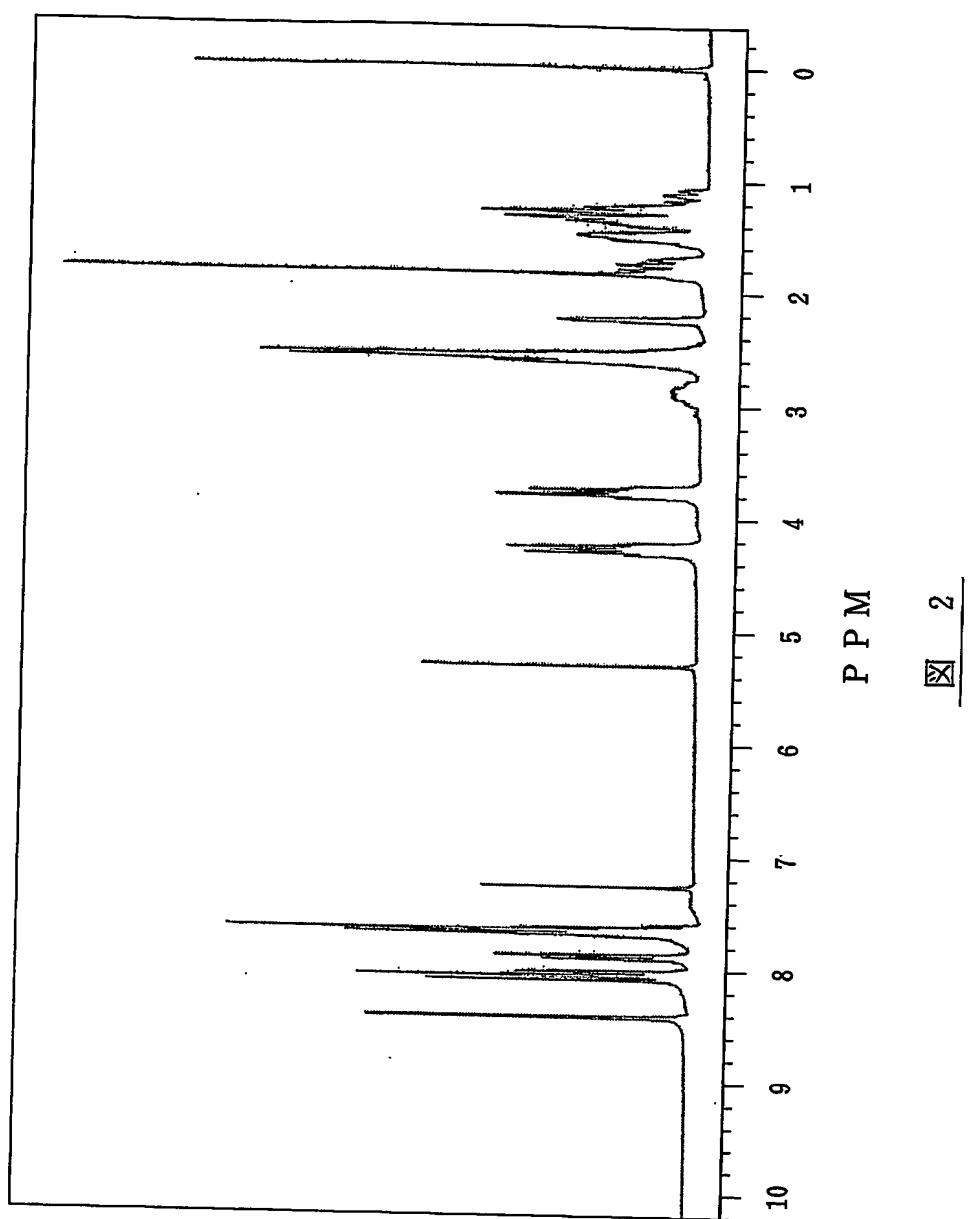
記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

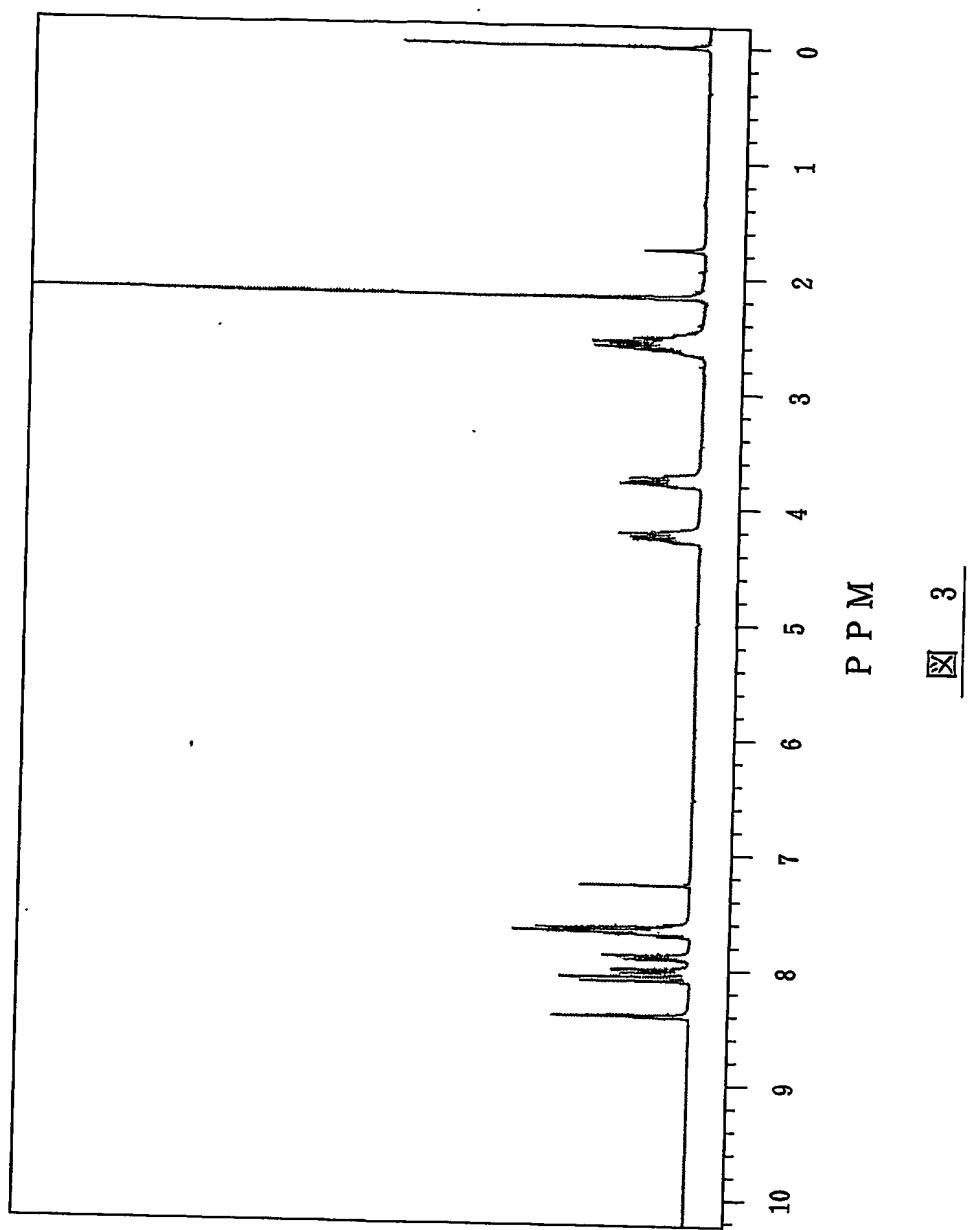
14. (B) 成分の樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定したポリスチレン換算重量分子量 ( $M_w$ ) とゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) で測定したポリスチレン換算数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 1

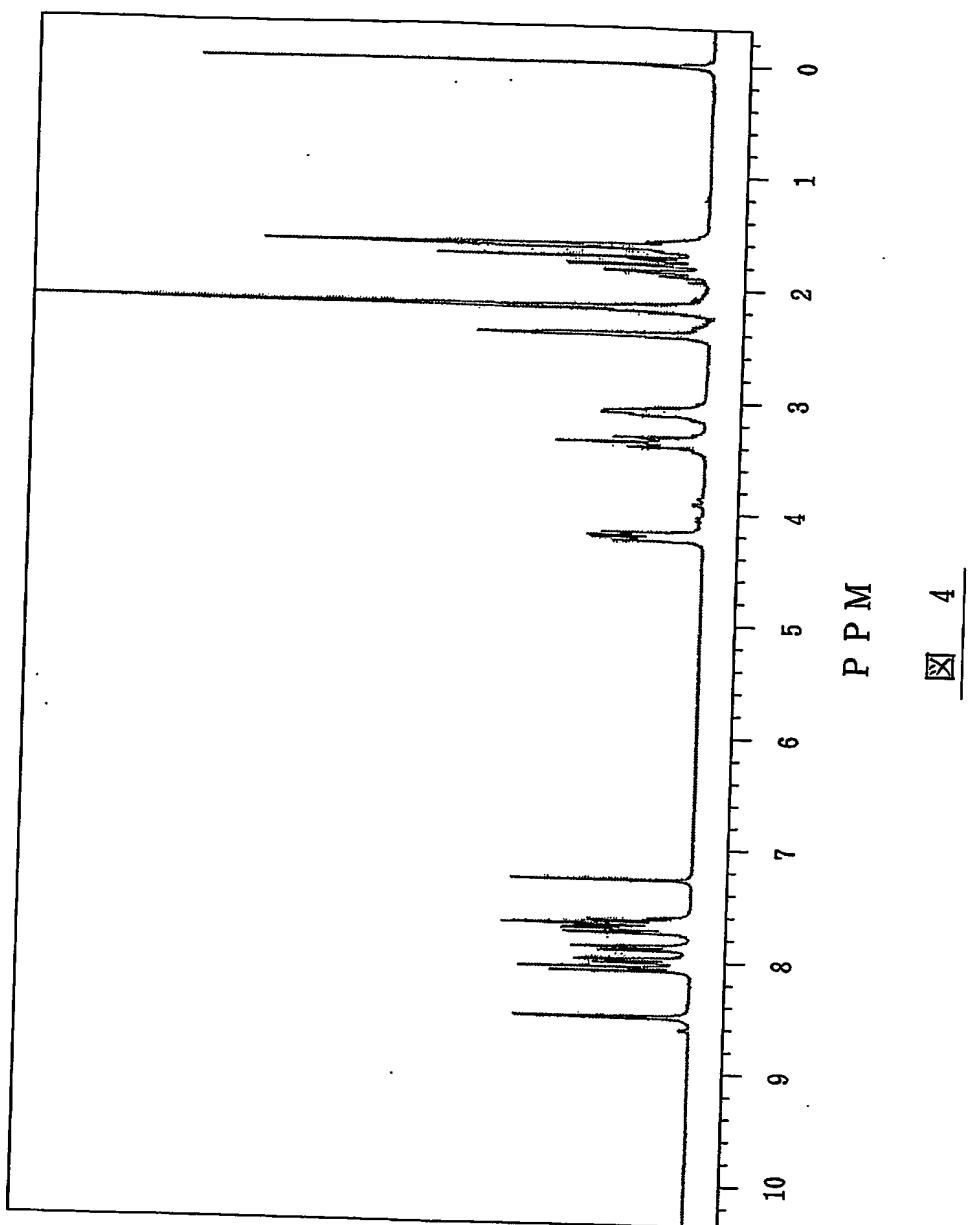
5 ～ 5 である、請求の範囲 8 に記載のポジ型感放射線性樹脂。

15. (A) 成分の使用量が (B) 成分 100 重量部に対して、0.001 ～ 70 重量部である、請求の範囲 8 に記載のポジ型感放射線性樹脂。

スルホニウム塩（A-1）の<sup>1</sup>H-NMR分析スペクトル

スルホニウム塩 (A-2) の  $^1\text{H}$ -NMR 分析スペクトル

スルホニウム塩（A-3）の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトル

スルホニウム塩 (A-4) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトル

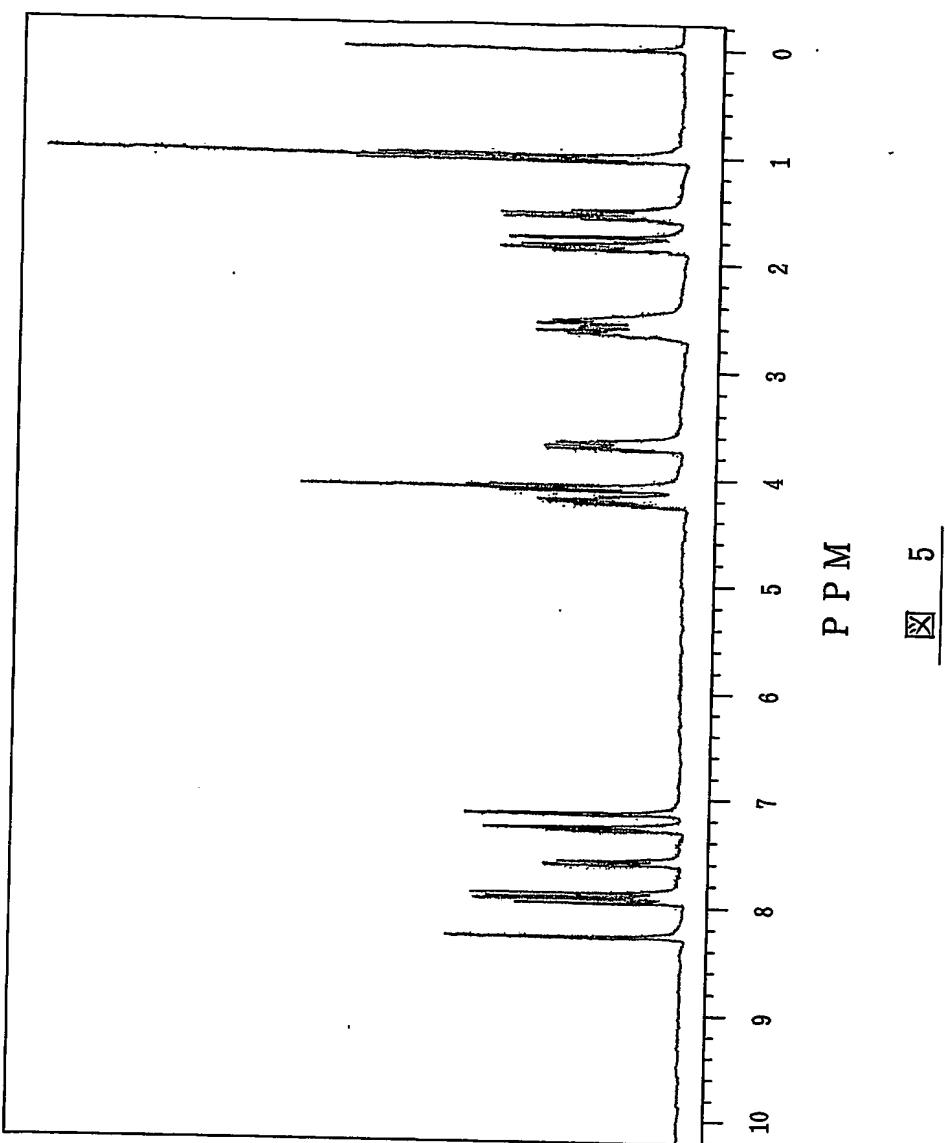
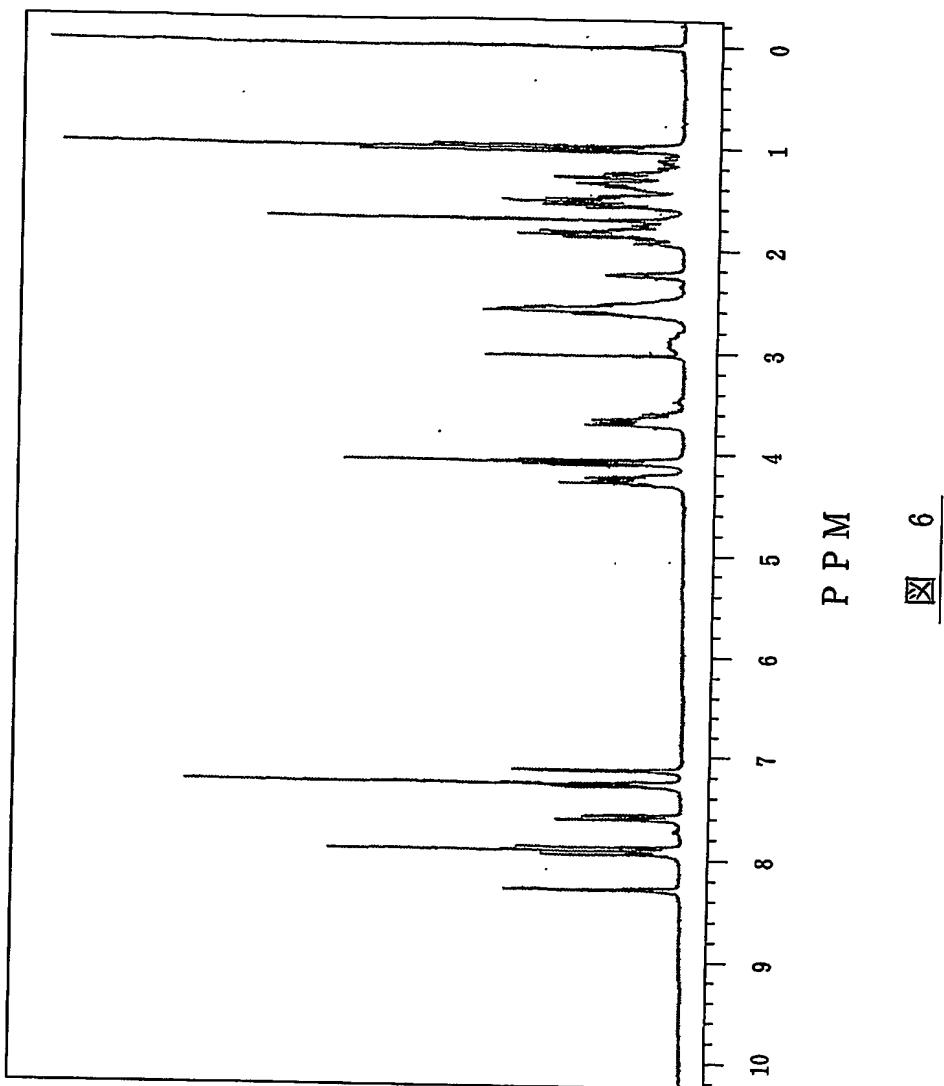
スルホニウム塩 (A-5) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトル

図 5

スルホニウム塩 (A-6) の  $^1\text{H}$ -NMR分析スペクトル

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000130

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.C1<sup>7</sup> C07D333/46, 333/78, C08L33/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> C07D333/46, 333/78, C08L33/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS, REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 849634 A1 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 24 June, 1998 (24.06.98), & US 6187504 B1 & JP 10-232490 A & US 2001/014427 A1	1-15
X	JP 2002-229192 A (JSR LTD.), 14 August, 2002 (14.08.02), (Family: none)	1-15
A	US 5919596 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.), 06 July, 1999 (06.07.99), & JP 9-137059 A	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 March, 2004 (10.03.04)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2004/000130**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1235815 A (GEIGY J.R., A.G.), 16 June, 1971 (16.06.71), & DE 1951803 A & CH 497399 A & NL 6915546 A & FR 2020740 A & BE 740313 A	1-15
P,A	JP 2003-335826 A (JSR LTD.), 28 November, 2003 (28.11.03), (Family: none)	1-15

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000130

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C07D333/46, 333/78, C08L33/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C07D333/46, 333/78, C08L33/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS, REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 849634 A1 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 1998. 06. 24 & US 6187504 B1 & JP 10-232490 A & US 2001/014427 A1	1-15
X	JP 2002-229192 A (JSR LTD.) 2002. 08. 14 (ファミリーなし)	1-15
A	US 5919596 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 1999. 07. 06 & JP 9-137059 A	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.03.2004	国際調査報告の発送日 23.3.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 富永 保 4 P 9159

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000130

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 1235815 A(GEIGY J. R., A. G.) 1971. 06. 16 & DE 1951803 A & CH 497399 A & NL 6915546 A & FR 2020740 A & BE 740313 A	1-15
PA	JP 2003-335826 A(JSR LTD.) 2003. 11. 28 (ファミリーなし)	1-15